



**Universidade de  
Aveiro  
Ano 2010**

Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro

**Sandra Isabel  
Fernandes Correia da  
Silva**

**Mecanossíntese de apatites e sinterização assistida  
por compactação com parafina**





**Universidade de  
Aveiro**  
Ano 2010

Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro

**Sandra Isabel  
Fernandes Correia da  
Silva**

**Mecanossíntese de apatites e sinterização  
assistida por compactação com parafina**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Jorge Ribeiro Frade, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro e co-orientação do Doutor Filipe Miguel Henriques Lebre Ramos Figueiredo, investigador auxiliar do CICECO da Universidade de Aveiro.



## **o júri**

Presidente

**Prof. Doutor Joaquim Manuel Vieira**

Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

Vogais

**Prof. Doutor Jorge Ribeiro Frade**

Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Bruno Miguel Quelhas de Sacadura Cabral Trindade**

Professor Associado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

**Doutor Filipe José Alves de Oliveira**

Investigador auxiliar do CICECO - Universidade de Aveiro

**Doutor Filipe Miguel Henriques Lebre Ramos Figueiredo**

Investigador auxiliar do CICECO - Universidade de Aveiro



## **Agradecimentos**

Ao Professor Doutor Jorge Ribeiro Frade e ao Doutor Filipe Miguel Henriques Lebre Ramos Figueiredo pela permanente disponibilidade demonstrada e excelente orientação, sem a sua ajuda este trabalho não teria sido possível.

Aos meus colegas de trabalho, em especial à Ana Brandão e à Isabel Antunes por toda a ajuda disponibilizada no laboratório, troca de ideias e amizade.

Aos responsáveis técnicos do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, por todo o apoio técnico, indispensável para a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro pela utilização das suas instalações.

Aos meus pais, irmãos, cunhada, sobrinha por todo o carinho e apoio que sempre me deram ao longo da minha vida.

Ao Hélder por toda a paciência, incentivo e apoio incondicional.

A todos os meus amigos pelo apoio e suporte ao longo destes anos.

A todos os meus sinceros agradecimentos!





## palavras-chave

Mecanossíntese, Microestrutura, Aditivos, Espectroscopia de impedância, Tratamentos térmicos, Parafina, Apatite, Pilhas de combustível.

## resumo

Este trabalho teve como objectivos principais a preparação de apatites com composições  $\text{La}_{10-x}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{MO}_{27-y}$  ( $M = \text{P}, \text{B}$ ), por mecanossíntese, tendo em vista a obtenção de amostras densas e monofásicas, estudar o efeito da parafina na compactação de pós e medir a condutividade eléctrica de amostras seleccionadas de modo a estabelecer correlações entre a composição, estrutura, microestrutura e tratamentos térmicos.

Os pós foram preparados por moagem mecânica de alta energia (mecanossíntese), tendo sido obtida a fase pretendida (apatite), sem vestígios de reagentes ou fases secundárias., como se verificou através de DRX. Ocorreu incorporação, pelo menos parcial, dos aditivos, evidenciada pelas alterações de parâmetros de rede. Alargamento de picos de DRX e análises microestruturais dos pós mecanossintetizados revelaram um tamanho médio de cristalite próximo de 30 nm. Contudo, os pós mecanossintetizados apresentaram um certo nível de aglomeração, atestado por MET.

A adição de parafina apenas se traduziu numa ligeira melhoria do empacotamento dos pós em pastilhas prensadas, sem ganhos significativos na densificação das amostras sinterizadas. Consequentemente, não se recorreu à utilização de parafina na grande maioria das amostras utilizadas em estudos posteriores dos efeitos da composição e de tratamentos térmicos posteriores à sinterização.

Foi efectuada a medição de condutividade eléctrica de amostras com composições diferentes ( $\text{La}_{9.33}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{26}$ ;  $\text{La}_{9.67}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{26.5}$ ;  $\text{La}_{9.67}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{26}$ ;  $\text{La}_{9.83}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{26.25}$ ;  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{26.5}$ ), incluindo amostras no estado tal qual resultante da sinterização a 1500 °C e amostras posteriormente submetidas a diferentes tratamentos térmicos (1100 °C, 1200 °C, 1300 °C e 1400 °C). A caracterização eléctrica revelou uma forte componente de fronteira de grão nas amostras, sendo esta bastante dependente dos tratamentos térmicos. Contudo, o efeito relativo dos tratamentos térmicos também é muito dependente da composição nominal das amostras, incluindo pequenas variações na estequiometria de oxigénio. Os efeitos observados podem ser relacionados com a segregação de aditivos nas fronteiras de grão e outros defeitos microestruturais, tais como poros, fase amorfa intergranular e precipitados de fases secundárias. Estas fases secundárias e a própria porosidade residual estão geralmente associadas a uma fase amorfa intergranular pobre em sílica e/ou rica em fósforo, como se verificou por análise elementar. As fases secundárias foram identificadas por DRX.

## keywords

Mechanosynthesis, Microstructure, Doping, Impedance spectroscopy, Heat treatment, Paraffin, Apatite, Fuel cells.

## abstract

In the current work, one aimed to prepare apatite materials with the composition of  $\text{La}_{10-x}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{MO}_{27-y}$  ( $M=\text{P}, \text{B}$ ), through mechanosynthesis, in order to obtain dense single-phased samples. In addition, the use of paraffin for powder compaction was studied, as well as the electrical conductivity of the selected samples. These electrochemical properties were correlated to the samples composition, structure, microstructure and heating treatments. The powder samples were prepared by high energy milling (mechanosynthesis) and the intended apatite phase was obtained without traces of the precursors or secondary phases, within the limit of the XRD equipment. The results show dopant incorporation, at least partially, which was confirmed by the changes observed in the calculated cell parameters. From the XRD peak broadening and microstructure analysis of the mechosynthesized powders, the crystallite size is shown to be around 30 nm. However, these powders show a certain degree of agglomeration, verified by TEM.

Regarding the addition of paraffin, the results show a slight improvement in powder compaction for pressed samples, however the final densification of the sintered pellets was not significantly affected. Hence, paraffin was not employed in the majority of the samples used in further studies on composition and heat treatment effects.

The electrical conductivity was measured for several samples with different compositions ( $\text{La}_{9.33}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{26}$ ;  $\text{La}_{9.67}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{26.5}$ ;  $\text{La}_{9.67}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{26}$ ;  $\text{La}_{9.83}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{26.25}$ ;  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{26.5}$ ), including samples as-sintered at 1500°C and after the heat treatments at 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C and 1400 °C. From electrochemical characterization one could observe a strong grain boundary contribution, highly dependent on the heat treatment preformed. Also, a great dependence between heat treatments and nominal composition has been found, namely for small variations in oxygen stoichiometry. These effects might be explained by dopant segregation to the grain boundaries, as well as other microstructural defects, such as pores, intergranular amorphous phase and the precipitations of secondary phases. In general, secondary phases and residual porosity are associated with the presence of a silicon-poor phase and/or a phosphorous-rich phase, which were confirmed through elementary analysis. The secondary phases were identified by XRD.

# Índice

Índice de tabelas .....	iii
Índice de figuras .....	v
I - Introdução.....	1
1. Composição e estrutura das apatites.....	3
1.1. Propriedades de transporte .....	4
1.2. A influência da estrutura no transporte iónico.....	5
1.3. O efeito da utilização de cátions substituintes nas apatites.....	7
2. Síntese e processamento cerâmico de apatites.....	13
1.1. Via cerâmica convencional .....	13
1.2. Sol-gel.....	14
1.3. Mecanossíntese por moagem mecânica de alta energia .....	15
2. Microestrutura e propriedades eléctricas.....	15
II- Procedimento experimental.....	19
1. Preparação das amostras.....	19
1.1. Preparação dos precursores .....	19
1.2. Mecanossíntese.....	20
1.3. Processamento cerâmico .....	21
2. Caracterização estrutural e microestrutural .....	22
2.1. Difracção de Raio X .....	22
2.2. Microscopia electrónica.....	23
3. Caracterização eléctrica dos materiais cerâmicos .....	23
III - Resultados e discussão.....	25
1. Mecanossíntese.....	25
2. Processamento cerâmico .....	32
2.1. Influência da parafina na densidade em verde.....	32
2.2. Sinterização e identificação de fases.....	33
2.3. Microestrutura.....	39
3. Caracterização eléctrica.....	43
2.1. Efeito da parafina .....	44
2.2. Efeito do tratamento térmico.....	45
2.3. Efeito da composição.....	52
IV - Conclusão e trabalho futuro .....	55
V - Referências Bibliográficas .....	57
Anexo A: Resultados adicionais.....	61



## Índice de tabelas

Tabela 1 - Valores de condutividade para $\text{Ln}_{9,33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x/2}$ .	5
Tabela 2 - Valores de condutividade e de energia de activação para $\text{La}_{9,33-x}\text{M}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (M = Ba, Sr e Ca) com diferentes níveis de estequiometria de oxigénio.	9
Tabela 3 - Valores de condutividade para o interior do grão de amostras de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ substituídas com Mg nas posições La e Si.	10
Tabela 4 - Condutividade iónica para a composição $\text{La}_{9,33+x/3}\text{Si}_{6-x}\text{M}_x\text{O}_{26}$ (M = B, Ga ou Fe).	12
Tabela 5 - Características estruturais dos pós mecanossintetizados.	29
Tabela 6 - Parâmetros microestruturais dos pós mecanossintetizados obtidos a partir dos resultados de DRX, BET e MET.	31
Tabela 7 - Densidades em verde das amostras sujeitas a diferentes pressões durante a prensagem uniaxial e a 330 MPa durante a prensagem isostática.	33
Tabela 8 - Níveis de densificação atingidos com amostras de todas as composições sujeitas a diferentes condições de sinterização (detalhes dos ciclos de sinterização na Figura 13).	34
Tabela 9 - Características estruturais e microestruturais de materiais com várias composições e submetidas a diferentes tratamentos térmicos.	37
Tabela 10 - Condutividades e energias de activação das diferentes composições.	54
Tabela 1A - Resultados de EDS obtidos na matriz da amostra $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ , polida e atacada termicamente a 1400 °C durante 30 minutos, depois de ter sido sinterizada a 1500 °C durante 6h e de ter sido sujeita a vários tratamentos térmicos (1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C).	61
Tabela 2A - Resultados de EDS obtidos num precipitado (pp1) na amostra $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ , polida e atacada termicamente a 1400 °C durante 30 minutos, depois de ter sido sinterizada a 1500 °C durante 6h e de ter sido sujeita a vários tratamentos térmicos (1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C).	61
Tabela 3A - Resultados de EDS obtidos num precipitado (pp2) na amostra $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ , polida e atacada termicamente a 1400 °C durante 30 minutos, depois de ter sido sinterizada a 1500 °C durante 6h e de ter sido sujeita a vários tratamentos térmicos (1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C).	62

Tabela 4A- Resultados de EDS obtidos num precipitado nanométrico da  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ , polida e atacada termicamente a 1400 °C durante 30 minutos, depois de ter sido sinterizada a 1500 °C durante 6h e de ter sido sujeita a vários tratamentos térmicos (1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C). 62

Tabela 5A - Resultados de EDS obtidos noutra zona da matriz da amostra  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ , polida e atacada termicamente a 1400 °C durante 30 minutos, depois de ter sido sinterizada a 1500 °C durante 6h e de ter sido sujeita a vários tratamentos térmicos (1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C). 63

Tabela 6A - Resultados de EDS obtidos, a partir da amostra fracturada, numa inclusão (2ª fase) da amostra  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,25}$ , polida e atacada termicamente a 1400 °C durante 30 minutos, depois de ter sido sinterizada a 1500 °C durante 6h e de ter sido sujeita a vários tratamentos térmicos (1100°C, 1200°C, 1300°C). 63

Tabela 7A - Resultados de EDS obtidos, a partir da amostra fracturada, na matriz da amostra  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,25}$ , polida e atacada termicamente a 1400 °C durante 30 minutos, depois de ter sido sinterizada a 1500 °C durante 6h e de ter sido sujeita a vários tratamentos térmicos (1100°C, 1200°C, 1300°C). 63

## Índice de figuras

Figura 1- Esquema ilustrativo do funcionamento de uma pilha de combustível de óxido sólido.	2
Figura 2 - Estrutura da apatite $M_{10}(XO_4)_6O_{2\pm y}$ .	3
Figura 3 - Estrutura da apatite sugerida por Baikie et al.	4
Figura 4 - Condutividade dos materiais (a) $La_8Sr_2Si_6O_{26}$ e $La_{9,33}Si_6O_{26}$ .	6
Figura 5 - Transporte iónico por iões oxigénio intersticiais em $La_{9,33}Si_6O_{26}$ , com base em estudos de simulação atomística, a) vista segundo o eixo c; b) vista perpendicular ao eixo c.	6
Figura 6 - Energias de dissolução (calculadas) em função do raio iónico, para substituições de $M^{2+}$ em $La_{9,33}Si_6O_{26}$ na posição La (quadrados) e na posição (círculos) Si.	8
Figura 7 - Efeito da concentração de lacunas catiónicas nas condutividades iónicas em sistemas estequiométricos em termos de oxigénio, $La_{9,33-x}M_xSi_6O_{26}$ , com excesso de oxigénio $La_9M_1Si_6O_{26,5}$ , e sem aditivos $La_{9,33-x}M_xSi_6O_{26}$ e $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ (M = Ba, Sr, Ca).	10
Figura 8 - Evolução da condutividade, no interior do grão a 300°C, com o teor de La substituído com Al, para $La_{9,33+x/3}Si_{6-x}Al_xO_{26}$ .	11
Figura 9 - Diagrama de fases $La_2O_3$ - $SiO_2$ .	14
Figura 10 - Representação dos espectros de impedância em função da frequência, $\omega$ , num diagrama de Argand, com o respectivo circuito equivalente.	17
Figura 11 - Difractograma de Raios X do precursor de alumina, obtido após calcinação de $Al(OH)_3$ a 600°C, durante 12 horas.	19
Figura 12 - Diagrama do processo de obtenção dos pós por mecanossíntese.	20
Figura 13 - Representação dos ciclos de sinterização.	22
Figura 14 a) - Difractogramas de Raios X obtidos para diferentes composições e vários tempos de moagem: A - $La_{9,33}Si_5Al_{0,5}P_{0,5}O_{26}$ .	26
Figura 14 b) - Difractogramas de Raios X obtidos para diferentes composições e vários tempos de moagem: B - $La_{9,67}Si_5Al_{0,5}P_{0,5}O_{26,5}$ .	26
Figura 14 c) - Difractogramas de Raios X obtidos para diferentes composições e vários	27

tempos de moagem: C - $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$ .	
Figura 14 d) - Difractogramas de Raios X obtidos para diferentes composições e vários tempos de moagem: D - $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$ .	27
Figura 14 e) - Difractogramas de Raios X obtidos para diferentes composições e vários tempos de moagem: E - $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ .	28
Figura 15 - Gráfico de Williamson-Hall para diferentes composições.	30
Figura 16 - Micrografias obtidas por MET: [A] $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ Campo claro; [B <sub>1</sub> ] $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}$ Campo claro; [B <sub>2</sub> ] $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}$ Campo escuro; [B <sub>3</sub> ] detalhe em alta resolução da zona identificada em B <sub>1</sub> .	32
Figura 17 - Representação gráfica, para todas as composições, dos valores da densidade em verde em função da quantidade de parafina.	33
Figura 18 - Difractogramas de Raios X obtidos a partir das amostras sinterizadas a 1500°C durante 6 h e com tratamento térmico posterior a 1300°C (B, C, D, E) e 1400°C (A) durante 12h. As ampliações inseridas mostram as segundas fases. (A) $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ , (B) $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ , (C) $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$ , (D) $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$ e (E) $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ .	36
Figura 19 - Representação gráfica, com vista auxiliar da fase secundária, dos espectros de DRX da composição $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ .	39
Figura 20 - Imagens obtidas por SEM da amostra com composição $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ (A e B – fractura; C e D – polida e atacada): imagem do lado esquerdo - precipitados nanométricos, imagem do lado direito - matriz da amostra. E e F - Imagens obtidas por SEM da amostra com composição $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ : imagem do lado esquerdo - amostra polida e tratada termicamente, imagem do lado direito - fractura.	40
Figura 21 - Mapa de EDS.	41
Figura 22 - Imagens obtidas por SEM da amostra com composição $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$ (A e B - fractura). C e D - Imagens obtidas por SEM da fractura da amostra com composição $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$ . Imagens obtidas por SEM da amostra com composição $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ (E - fractura; F - polida).	42
Figura 23 - Mapa EDS.	43
Figura 24 - Espectros de impedância da composição $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ , obtidos a 400 °C e a 450°C sem tratamento térmico, com diferentes teores em parafina.	45
Figura 25 - Representações tipo Arrhenius para a condutividade do material com	45



diferentes percentagens de parafina, com composição  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ .

Figura 26 - Espectros de impedância da composição  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$  obtidos a 400 °C e a 450 °C. 46

Figura 27 - Representações tipo Arrhenius para amostras com composições  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$  (A) e  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$  (B) sinterezadas a 1500°C e: sem tratamento térmico adicional (Sem TT) e com tratamentos térmicos a 1100 °C, 1200 °C e 1300°C. 48

Figura 28 - Espectros de impedância da composição  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$  obtidos a 400 °C e a 450°C. 49

Figura 29 - Representações tipo Arrhenius para amostras com composições  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$  (C)  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$  (D) e  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$  (E), sinterezadas a 1500°C e: sem tratamento térmico adicional (Sem TT) e com tratamentos térmicos a 1100 °C, 1200 °C e 1300°C. 50

Figura 30 - Espectros de impedância da composição  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$  obtidos a 400 °C e a 450 °C. 51

Figura 31 - Espectros de impedância da composição  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$  obtidos a 400 °C e a 450°C. 51

Figura 32 - Espectros de impedância da composição  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$  obtidos a 400 °C e a 450°C. 52

Figura 33 - Representações tipo Arrhenius para a condutividade do material com diferentes composições. 53



# I - Introdução

Ao longo dos anos o interesse no estudo de óxidos cerâmicos de elevada condutividade iónica tem sido notório, o que propiciou o estudo de uma enorme variedade de materiais. Um dos motivos mais evidentes será a sua importância tecnológica em diversas aplicações, tais como pilhas de combustível de óxido sólido (SOFCs), sensores de oxigénio e membranas de separação [1].

A necessidade crescente de utilizar sistemas de conversão de energia compatíveis com o ambiente, de modo a contribuir para a redução da poluição e diminuição das emissões de gases associados ao efeito de estufa, tem suscitado interesse no desenvolvimento da tecnologia associada às pilhas de combustível de óxidos sólidos.

A tecnologia das pilhas de combustível de óxido sólido tem-se revelado promissora devido à sua elevada eficiência energética, flexibilidade de combustíveis que podem utilizar (hidrogénio, metano, gás natural, etanol, metanol, gasolina) e por ser uma tecnologia limpa. Estas vantagens fazem das SOFCs uma tecnologia de transição entre os sistemas convencionais de conversão de energia (a combustíveis fósseis), e os sistemas a hidrogénio [1]. Como tal, grande parte da investigação na área dos condutores iónicos tem sido direccionada para aplicação como electrólitos em SOFCs. Estas vantagens resultam do facto dos seus constituintes principais (ânodo, cátodo e electrólito) serem baseados em materiais cerâmicos, possibilitando assim a operação da pilha a temperaturas entre 600°C e 1000°C. O electrólito determina a temperatura de operação, tendo que cumprir vários requisitos, tais como: elevada condutividade iónica, extenso domínio electrolítico e estabilidade electroquímica numa gama larga de temperaturas e pressões parciais de  $O_2$ , compatibilidade química e de expansão térmica com os eléctrodos e outros constituintes da pilha nas condições de processamento e de operação das pilhas, boa resistência mecânica e custo competitivo [2].

A Figura 1 mostra o funcionamento de uma pilha de combustível de óxido sólido.

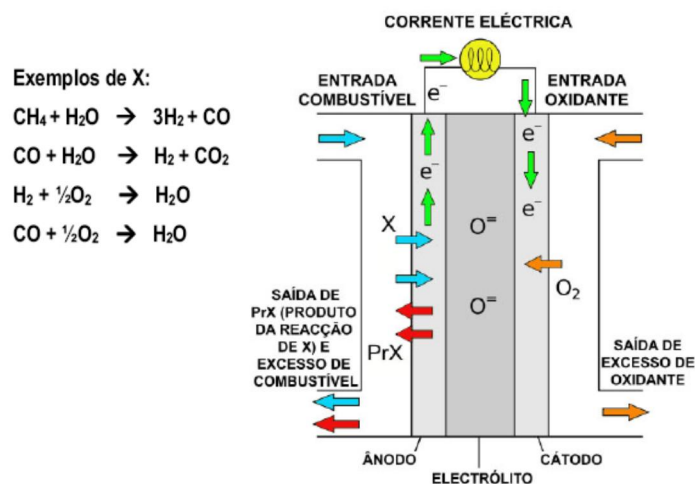


Figura 1 - Esquema ilustrativo do funcionamento de uma pilha de combustível de óxido sólido [3].

Um dos materiais de referência para aplicação como eletrólito em pilhas de combustível é a zircônia estabilizada com ítria (YSZ, yttrium stabilised zirconia). No entanto, apresenta certas limitações, nomeadamente uma condutividade iônica relativamente modesta (cerca de 0,1 S/m a 1000°C). Por isso, são necessárias temperaturas elevadas (superiores a cerca de 800°C) para se atingirem valores de condutividade iônica compatíveis com a sua utilização nas SOFCs, o que coloca alguns problemas como, degradação dos materiais da pilha, reação entre os diferentes componentes, problemas de selagem e a consequente necessidade de opção por componentes e/ou tecnologias de fabrico de custo mais elevado [1].

A necessidade de desenvolver eletrólitos para SOFCs com temperaturas de operação mais baixas conduziu à investigação de materiais como os óxidos à base de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{LaGaO}_3$ . Apesar das condutividades iônicas destes materiais serem mais elevadas do que a condutividade iônica da YSZ, estes sistemas apresentam problemas em condições redutoras, como condutividade eletrônica significativa no caso de materiais à base de céria e volatilidade do Ga nos galatos [1]. O estudo destes três sistemas ainda continua a suscitar interesse e a ser alvo de estudo. Contudo novos materiais, com estruturas diferentes, têm sido sugeridos como possíveis eletrólitos para aplicação a temperaturas intermédias, incluindo condutores iônicos com estrutura do tipo apatite [4].

Os materiais com estrutura do tipo apatite são normalmente estudados para potenciais aplicações em biomateriais, como é o caso da hidroxiapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) usada em implantes ósseos. Também podem ser utilizados como materiais de

encapsulamento de resíduos nucleares e como estruturas hospedeiras de elementos do grupo das terras raras com propriedades luminiscentes [4]. O interesse das apatites para aplicações electroquímicas surgiu após Nakayma et al [5] ter publicado os seus estudos, que referem condutividades iónicas elevadas ( $>10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $500^\circ\text{C}$ ) para silicatos de terras raras,  $\text{Ln}_{9,33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x/2}$  (Ln - terra rara) [6,7]. Também foram identificadas apatites à base de germânio com elevada condutividade iónica [8]. Depois de divulgados estes estudos iniciais, surgiu um maior interesse no estudo de condutores iónicos ou mistos do tipo apatite [4].

Durante este trabalho foram preparadas e estudadas apatites à base de silicatos, com alterações de composição, tendo por objectivo a melhoria de sinterabilidade, sem prejuízo da condutividade iónica. Este programa de trabalhos desenvolveu-se a partir de pós nanocristalinos, obtidos por mecanossíntese, em moinho planetário de alta energia, que foram processados e caracterizados com o objectivo de estudar efeitos da composição nas propriedades de transporte e na microestrutura do material, com ênfase na incorporação de cátions substituintes e alterações da estequiometria de oxigénio.

## 1. Composição e estrutura das apatites

Os compostos do tipo apatite apresentam a fórmula genérica  $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{O}_{2\pm y}$ , sendo M um metal alcalino-terroso ou terra-rara e X um elemento do bloco p como Si, Ge ou P [9]. A sua estrutura, ilustrada na figura 2, é constituída por tetraedros de  $\text{XO}_4$  isolados, dispostos ao longo do eixo  $c$ , formando canais. Ao longo destes canais encontram-se iões oxigénio (O) e metálicos (M) [9].

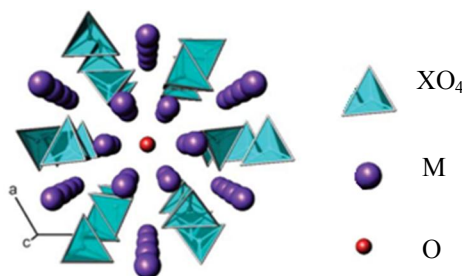


Figura 2 - Estrutura da apatite  $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{O}_{2\pm y}$  [9].

Recorrendo à literatura verifica-se que a condução iónica nos condutores com estrutura de tipo apatite se deve ao transporte dos iões oxigénio intersticiais, ao contrário

dos condutores iónicos à base de fluorite e perovskite, em que o transporte iónico é feito através de lacunas de oxigénio [10].

Baikie *et al* propuseram um modelo alternativo onde se descreve a estrutura das apatites como sendo formada por “microporos” (figura 3), constituídos por prismas triangulares de  $\text{MO}_6$  ligados entre si por tetraédros  $\text{XO}_4$ , estando as restantes unidades  $\text{M}_6\text{O}_{2\pm y}$ , acomodadas no seu interior [9]. Este modelo é particularmente interessante para explicar a elevada flexibilidade desta estrutura, permitindo a introdução na rede cristalina de um grande número de elementos substituintes [4,9].

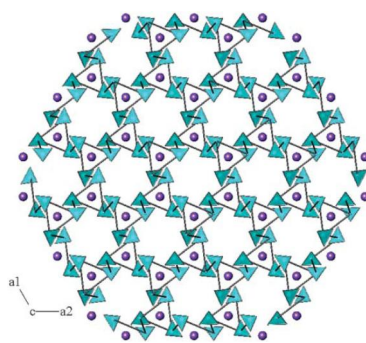


Figura 3 - Estrutura da apatite sugerida por Baikie et al [9].

## 1.1. Propriedades de transporte

### 1.1.1. Importância da estequiometria do oxigénio

Na bibliografia encontram-se diversos estudos com silicatos de terras raras de fórmula geral  $\text{Ln}_{9,33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x/2}$ , dos quais se dão alguns exemplos na tabela 1. Alguns destes materiais, de composição  $\text{Ln}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , em que 3,3 % das posições de Ln são lacunas, apresentam os valores de condutividade iónica mais elevados e a energia de activação mais baixa. Para valores superiores do teor de Ln e da correspondente estequiometria de oxigénio ( $\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ ), observa-se uma inversão e a condutividade tende a diminuir [1]. Portanto, o aumento do teor de Ln, desde que não afecte a homogeneidade da composição, permite obter condutividades superiores. O excesso de oxigénio “consentido/permitido” depende do tipo/natureza do elemento terra rara. Por exemplo, silicatos de terras raras com um raio iónico muito elevado (como é o caso do La) toleram composições com  $0 \leq x \leq 0,34$ , podendo ser sintetizados sem formação de fases secundárias. Por outro lado, silicatos de terras raras com um raio iónico menor (como é o caso do Gd)

toleram menores quantidades de excesso de oxigénio. Isto deve-se à diminuição do tamanho da célula unitária que dificulta a acomodação de oxigénios intersticiais na estrutura [9].

Tabela 1 - Valores de condutividade iónica a 500°C e energia de activação, para  $\text{Ln}_{9,33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x/2}$ . O símbolo \* refere-se a resultados obtidos com monocristais [1].

Composição	$\sigma_{500^\circ\text{C}}$ ( $\text{Scm}^{-1}$ )	Ea (eV) (Baixa Temp./ Alta Temperatura)
<b><math>\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}</math></b>	$1,1 \times 10^{-4}$	0,74
<b><math>\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}</math></b>	$8,1 \times 10^{-5}$	0,75
<b><math>\text{Nd}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}</math></b>	$1,0 \times 10^{-4}$	0,72
<b><math>\text{Sm}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}</math></b>	$2,2 \times 10^{-5}$	0,83 / 0,71
<b><math>\text{Gd}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}</math></b>	$1,5 \times 10^{-6}$	0,95
<b><math>\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}</math></b>	$1,3 \times 10^{-3}$	0,62
<b><math>\text{Nd}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}</math></b>	$1,6 \times 10^{-3}$	0,66 / 0,49
<b><math>\text{Sm}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}</math></b>	$3,4 \times 10^{-4}$	0,66
<b><math>\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}</math></b>	$4,3 \times 10^{-3}$	0,64 / 0,38
<b><math>\text{Nd}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}</math></b>	$3,8 \times 10^{-4}$	0,61 / 0,49
<b><math>\text{Sm}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}</math></b>	$4,7 \times 10^{-5}$	0,77
<b><math>\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}</math> * (paralelo ao eixo c)</b>	$1,3 \times 10^{-2}$	0,68 / 0,33
<b><math>\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}</math> * (perpendicular ao eixo c)</b>	$1,2 \times 10^{-3}$	0,62 / 0,48
<b><math>\text{Nd}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}</math> * (paralelo ao eixo c)</b>	$6,4 \times 10^{-3}$	0,62 / 0,31
<b><math>\text{Nd}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}</math> * (perpendicular ao eixo c)</b>	$1,3 \times 10^{-3}$	0,61 / 0,50
<b><math>\text{Sm}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}</math> * (paralelo ao eixo c)</b>	$1,2 \times 10^{-2}$	0,77 / 0,45
<b><math>\text{Sm}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}</math> * (perpendicular ao eixo c)</b>	$2,6 \times 10^{-3}$	0,69 / 0,49

Na Tabela 1 também se mostra que a condutividade iónica nestes materiais é anisotrópica, sendo bastante superior segundo o eixo c [10], reforçando a convicção da importância dos canais de oxigénio no transporte iónico [1].

## 1.2. A influência da estrutura no transporte iónico

Têm sido usadas técnicas avançadas de caracterização, tais como difracção de neutrões e ressonância magnética nuclear, combinadas com modelação teórica por simulação atomística, com o intuito de compreender a condução eléctrica destes materiais [1]. Com base no refinamento de resultados de difracção de neutrões, Sansom et al [11] concluíram que a composição  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  apresenta defeitos pontuais do tipo Frenkel, correspondentes ao deslocamento de uma fracção significativa de oxigénios para posições intersticiais, responsáveis pela elevada condutividade iónica. Os mesmos autores

mencionaram que é desprezável a concentração deste tipo de defeitos na composição  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , com idêntica estequiometria de oxigénio mas com preenchimento integral das posições A, não (Figura 4).

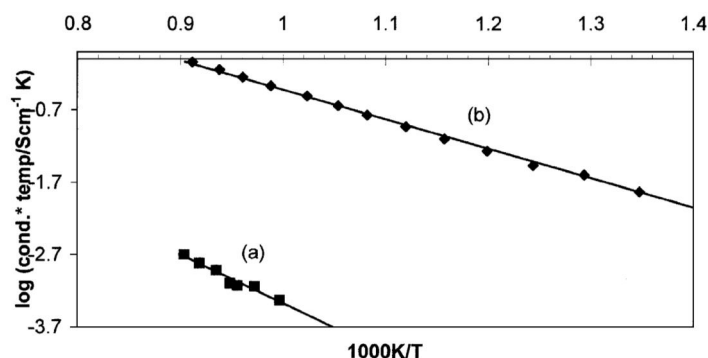


Figura 4 - Condutividade dos materiais (a)  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$  e  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  [11].

A simulação atomística também foi utilizada para clarificar os mecanismos de condução iónica nestes materiais. Para a composição  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , os resultados obtidos indicaram um mecanismo predominante de condução intersticial, sendo proposto um mecanismo de condução por lacunas de oxigénio para a composição  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$  [12,13]. Esses estudos de modelação indicaram que a condução iónica intersticial é feita essencialmente segundo uma trajectória sinusoidal ao longo do canal hexagonal, com ligeiros deslocamentos das unidades  $\text{SiO}_4$  (Figura 5) [9].

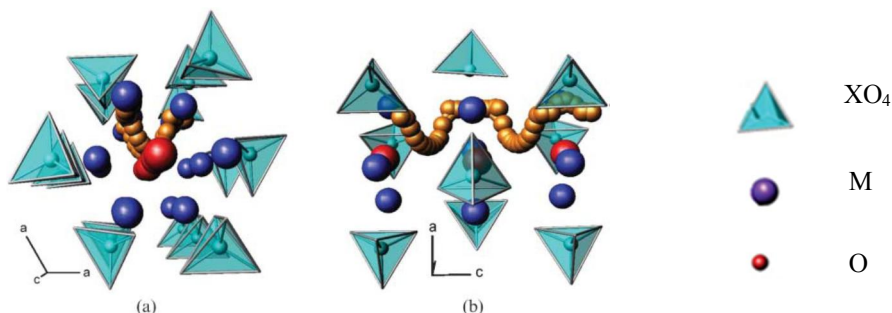


Figura 5 - Transporte iónico por iões oxigénio intersticiais em  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , com base em estudos de simulação atomística, a) vista segundo o eixo c; b) vista perpendicular ao eixo c [9].

A importância da subestrutura de silicatos no transporte iónico é confirmada pelos elevados parâmetros de deslocamento térmico obtidos para oxigénios de tetraedros  $\text{SiO}_4$ , e por estudos de ressonância magnética nuclear (RMN), que mostram haver correlação entre o “ambiente” estrutural em redor de Si e a condutividade. Assim sendo, a flexibilidade das



unidades de  $\text{SiO}_4$  e o posicionamento dos oxigénios nos interstícios da estrutura são os factores mencionados que justificam as elevadas condutividades iónicas. Contudo, em estruturas pouco flexíveis e com reduzida capacidade em acomodar oxigénios em posições intersticiais, o transporte iónico faz-se preferencialmente através das lacunas de oxigénio e, deste modo, as condutividades iónicas são geralmente baixas. Os estudos de modelação referidos anteriormente, também explicam a elevada condutividade iónica e baixa energia de activação obtidas para composições com excesso de oxigénio.

### **1.3. O efeito da utilização de catiões substituintes nas apatites**

As apatites apresentam a capacidade para incorporarem na sua estrutura uma grande variedade de iões substituintes, com diferenças de tamanho e carga [9]. Tendo em conta as características estruturais deste tipo de materiais, têm sido efectuadas diversas alterações de composição, no sentido de otimizar a condutividade. Tal como se verificou nos estudos de modelação, os resultados mostram que são possíveis distorções locais e alterações da estrutura para acomodar iões de diferente tamanho. Os iões de maior tamanho são introduzidos na posição La e os iões de menor tamanho são introduzidos mais facilmente na posição Si. Quanto aos iões de dimensão intermédia (p.e.  $\text{Mg}^{2+}$ ) há possibilidade de substituição nas duas posições.

#### **1.3.1. Substituição com metais alcalino-terrosos**

Os substituintes divalentes  $\text{M}^{2+}$ , nomeadamente os metais alcalino-terrosos, são usados frequentemente como aditivos em apatites por apresentarem tolerância considerável à substituição na posição Ln para uma gama relativamente alargada de concentrações [10]. A Figura 6 indica os valores de energia de dissolução de diversos iões divalentes  $\text{M}^{2+}$  nas posições de La e de Si da composição  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , em função do raio do substituinte. As diferenças entre energias de dissolução nessas posições sugerem que a maioria destes aditivos ocupa preferencialmente as posições do La. Contudo, a Figura 6 também mostra valores de energia de dissolução em posições de Si relativamente baixos. Estes resultados sugerem que possa ocorrer incorporação de aditivos divalentes com menores raios iónicos (p.e.  $\text{Mg}^{2+}$ ) em ambas as posições de La e Si [14].

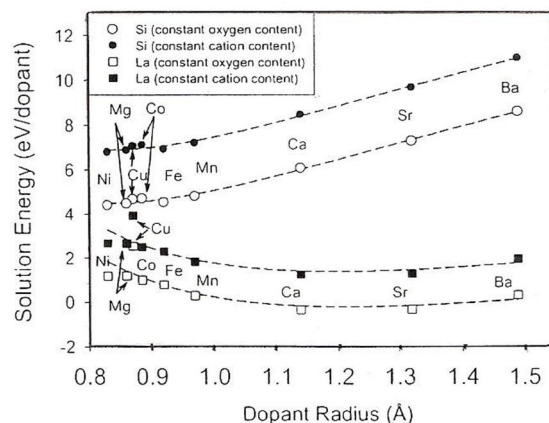


Figura 6 - Energias de dissolução (calculadas) em função do raio iónico, para substituições de  $M^{2+}$  em  $La_{9,33}Si_6O_{26}$  na posição La (quadrados) e na posição (círculos) Si [14].

Foram também realizados estudos com amostras de sistemas  $Ln_{9,33-x}Sr_{3x/2}Si_6O_{26}$  ( $Ln = La, Nd$ ), que se definem aqui como estequiométricas em termos de oxigénio. Nestes casos, o aumento do teor de Sr e, consequentemente a diminuição das lacunas catiónicas, leva a uma diminuição progressiva da condutividade iónica. A adição de Ba e Ca foi igualmente estudada e conduziu a resultados idênticos, isto é, baixas condutividades e energias de activação elevadas para composições estequiométricas (Tabela 2) [1]. Contudo, as composições  $La_9MSi_6O_{26,5}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ), com excesso de oxigénio mas sem lacunas catiónicas, apresentam condutividades comparáveis aos valores obtidos para sistemas com lacunas catiónicas e excesso de oxigénio. Estes resultados confirmam a importância do excesso de oxigénio (Figura 7).

Tabela 2 - Valores de condutividade e de energia de activação para  $\text{La}_{9,33-x}\text{M}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$  (M = Ba, Sr e Ca) com diferentes níveis de estequiometria de oxigénio. Esteq.- estequiométrico ( $\text{O}_{26}$ ); Def.- deficiente ( $\text{O}_{26-x}$ ); Exc. - excesso ( $\text{O}_{26+x}$ ). (b) - medições realizadas a 800°C. [1]

Composição	Posição La	O	$\sigma_{500^\circ\text{C}} (\text{S.cm}^{-1})$	$E_a (\text{eV})$
<b><math>\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}</math></b>	Def.	Esteq.	$1,1 \times 10^{-4}$	0,74
<b><math>\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}</math></b>	Def.	Exc.	$1,3 \times 10^{-3}$	0,62
<b><math>\text{La}_{8,67}\text{BaSi}_6\text{O}_{26}</math></b>	Def.	Esteq.	$1,4 \times 10^{-4}$	0,67
<b><math>\text{La}_{8,33}\text{Ba}_{1,5}\text{Si}_6\text{O}_{26}</math></b>	Def.	Esteq.	$6,6 \times 10^{-5}$	0,75
<b><math>\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}</math></b>	Esteq.	Esteq.	$5,4 \times 10^{-7(b)}$	1,21
<b><math>\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}</math></b>	Esteq.	Exc.	$6,6 \times 10^{-3}$	0,58
<b><math>\text{La}_{8,67}\text{SrSi}_6\text{O}_{26}</math></b>	Def.	Esteq.	$8,3 \times 10^{-5}$	0,87
<b><math>\text{La}_{8,33}\text{Sr}_{1,5}\text{Si}_6\text{O}_{26}</math></b>	Def.	Esteq.	$1,3 \times 10^{-5}$	0,88
<b><math>\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}</math></b>	Esteq.	Esteq.	$5,6 \times 10^{-7(b)}$	1,14
<b><math>\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26,5}</math></b>	Esteq.	Exc.	$1,2 \times 10^{-3}$	0,56
<b><math>\text{La}_{8,67}\text{CaSi}_6\text{O}_{26}</math></b>	Def.	Esteq.	$5,8 \times 10^{-5}$	0,86
<b><math>\text{La}_{8,33}\text{Ca}_{1,5}\text{Si}_6\text{O}_{26}</math></b>	Def.	Esteq.	$3,4 \times 10^{-5}$	0,88
<b><math>\text{La}_8\text{Ca}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}</math></b>	Esteq.	Esteq.	$9,9 \times 10^{-7(b)}$	1,62
<b><math>\text{La}_9\text{CaSi}_6\text{O}_{26,5}</math></b>	Esteq.	Exc.	$1,6 \times 10^{-3}$	0,71

A Figura 7 permite compreender a variação da condutividade em função do raio do cátion substituinte. Para sistemas idênticos, a condutividade é, tendencialmente, menor quando o raio iónico do aditivo é menor. Isto deve-se à mudança de coordenação na posição La que afecta a disposição dos tetraedros de  $\text{SiO}_4$  na estrutura, reduzindo a flexibilidade da mesma e, consequentemente, a condutividade. Este efeito nocivo na condutividade, provocado pela substituição nas posições La por aditivos de menor raio iónico, é frequente em composições estequiométricas e com excesso de oxigénio [14,15].

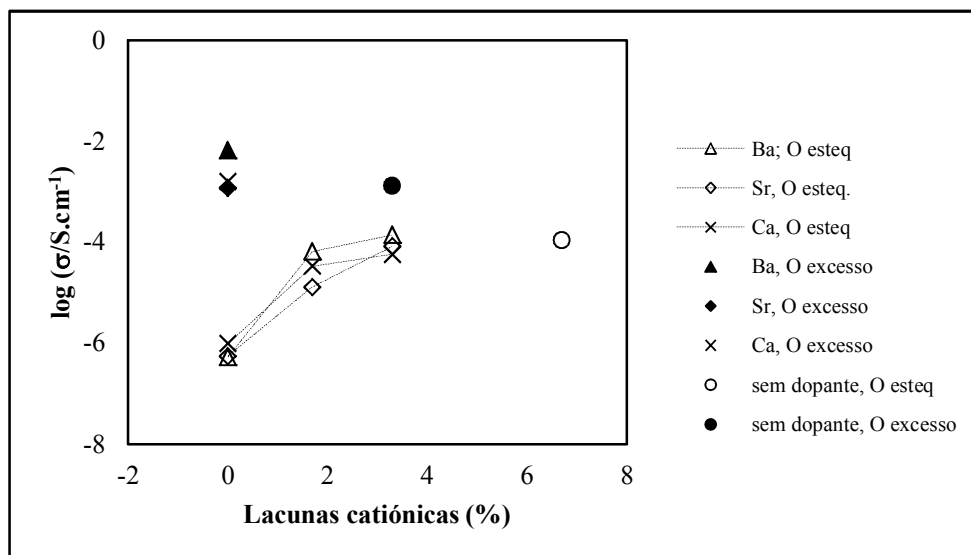


Figura 7 - Efeito da concentração de lacunas catiónicas nas condutividades iônicas em sistemas estequiométricos em termos de oxigênio,  $\text{La}_{9,33-x}\text{M}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , com excesso de oxigênio  $\text{La}_9\text{M}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , e sem aditivos  $\text{La}_{9,33-x}\text{M}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$  e  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ).

O Mg, apesar de pertencer ao grupo dos alcalino-terrosos, comporta-se de maneira diferente quando adicionado em apatites à base de silicatos de lantânio. Este elemento tem um comportamento ambivalente, isto é, pode ser substituído nas posições La ou Si consoante a composição. Dependendo da posição de substituição os valores de condutividade são diferentes (Tabela 3) [14]. Ao comparar estes resultados com os resultados obtidos para os outros elementos da mesma coluna da tabela periódica (Ca, Sr, Ba), verifica-se que quando a substituição de Mg ocorre na posição La, os valores de condutividade são semelhantes. Por outro lado, se a substituição for na posição Si, obtêm-se maiores valores de condutividade e esta aumenta com o aumento do teor de La. Este comportamento também se verifica com outros aditivos substituídos na posição Si.

Tabela 3 - Valores de condutividade para o interior do grão de amostras de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  substituídas com Mg nas posições La e Si [14].

Composição	Posição de Mg	$\sigma_{500^\circ\text{C}}$ ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
$\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	-	$1,1 \times 10^{-4}$	0,74
$\text{La}_9\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	La	$2,1 \times 10^{-5}$	0,98
$\text{La}_{8,67}\text{MgSi}_6\text{O}_{26}$	La	$3,6 \times 10^{-6}$	1,13
$\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{26}$	Si	$1,8 \times 10^{-3}$	0,68
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26}$	Si	$3,0 \times 10^{-3}$	0,67
$\text{La}_{9,33}\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26}$	Si, La	$1,6 \times 10^{-4}$	0,8

### 1.3.1.1. Substituição com aditivos trivalentes

A incorporação de aditivos trivalentes  $M^{3+}$  ( $B^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) em apatites  $La_{10-x}(Si,M)O_{27-y}$  é geralmente acompanhada por aumento do teor de La para manter a estequiometria de oxigénio, levando à diminuição de lacunas catiónicas nestas composições.

Abram et al [16] estudou a adição de Al em apatites  $La_{9,33+x/3}Si_{6-x}Al_xO_{26}$ , estequiométricas em termos de oxigénio. Os resultados mostram que a adição de  $Al^{3+}$  e correspondente decréscimo na concentração de lacunas de La conduzem a um aumento da condutividade, até um máximo para  $x=1,5$  (teor de La=9,83). A partir desta composição, verifica-se uma diminuição da condutividade para teores de Al mais elevados (Figura 8). A mesma tendência foi observada com adição de Ga ou B (Tabela 4). Note-se ainda que um efeito semelhante foi observado no caso de  $La_{9,33-2x/3}A_xSi_6O_{26}$  com adições de metais alcalino terrosos  $A = Ca, Sr, Ba$  [1]. Para as amostras de  $La_{10}(SiO_4)_{6-x}(FeO_4)_xO_{3-x/2}$  com diferentes teores de Fe, a condutividade total aumenta com o excesso de oxigénio incorporado, sendo os valores obtidos para a composição  $La_{10}Si_5FeO_{26,5}$  próximos dos valores obtidos com o electrólito de referência YSZ.

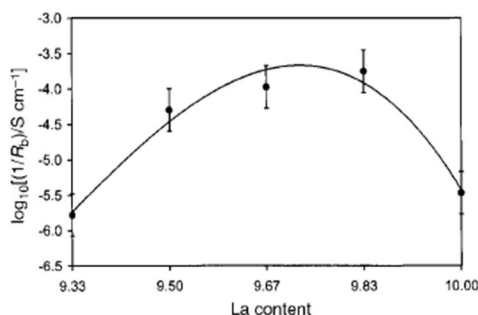


Figura 8 - Evolução da condutividade, no interior do grão a 300°C, com o teor de La substituído com Al, para  $La_{9,33+x/3}Si_{6-x}Al_xO_{26}$  [16].

Tabela 4 - Condutividade iónica para a composição  $\text{La}_{9,33+x/3}\text{Si}_{6-x}\text{M}_x\text{O}_{26}$  (M = B, Ga ou Fe) [17].

Composição	$r_{M^{3+}} - r_{Si^{4+}}$	Teor de aditivo	Teor de La	$\sigma_{500^\circ\text{C}}$ ( $\text{Scm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
$\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	-	-	9,33	$1,1 \times 10^{-4}$	0,74
$\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_{26}$	0,21	0,5	9,5	$4,6 \times 10^{-4}$	0,67
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{GaO}_{26}$	0,21	1	9,67	$1,0 \times 10^{-3}$	0,70
$\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{Ga}_{1,5}\text{O}_{26}$	0,21	1,5	9,83	$1,3 \times 10^{-3}$	0,73
$\text{La}_{10}\text{Si}_4\text{Ga}_2\text{O}_{26}$	0,21	2	10	$4,1 \times 10^{-6}$	0,72
$\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{GaO}_{26,5}$	0,21	2,5	10	$2,4 \times 10^{-3}$	0,70
$\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$	-0,15	0,5	9,5	$4,1 \times 10^{-4}$	0,69
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{BO}_{26}$	-0,15	1	9,67	$3,3 \times 10^{-4}$	0,75
$\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{B}_{1,5}\text{O}_{26}$	-0,15	1,5	9,83	$4,9 \times 10^{-4}$	0,73
$\text{La}_{10}\text{Si}_4\text{B}_2\text{O}_{26}$	-0,15	2	10	$5,5 \times 10^{-7}$	0,98
$\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{BO}_{26,5}$	-0,15	2,5	10	$1,1 \times 10^{-3}$	0,68
$\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_{26}$	0,23	1,5	9,83	$7,3 \times 10^{-3}$	1,03
$\text{La}_{10}\text{Si}_4\text{Fe}_2\text{O}_{26}$	0,23	2	10	$4,8 \times 10^{-4}$	1,11

Observa-se que a condutividade aumenta, mesmo com a adição de pequenas quantidades de aditivo trivalente em posições de Si, contrariamente ao observado na adição de alcalino-terrosos na posição La. Este facto tem sido atribuído à influência da subestrutura de  $\text{SiO}_4$  no transporte iónico [12,13]. Tal como já se referiu anteriormente, os estudos de modelação realizados prevêem que as relaxações locais na estrutura de  $\text{SiO}_4$ , devido à substituição por catiões de menor valência na posição Si, tenham um papel relevante na mobilidade dos oxigénios intersticiais. Portanto, o efeito estrutural provocado por adição de pequenas quantidades de  $M^{3+}$  parece sobrepor-se ao efeito adverso que a diminuição da concentração de lacunas acarreta [14]. Para substituições mais significativas do La por  $M^{3+}$ , verifica-se uma diminuição da condutividade, que se deve à diminuição das lacunas de La na estrutura. A variação da condutividade com o teor de aditivo  $M^{3+}$  na posição Si resulta da combinação de efeitos das lacunas catiónicas e das distorções localizadas nas unidades de  $\text{SiO}_4$ .

A condutividade varia ainda com o excesso de oxigénio, isto é, composições com excesso de oxigénio apresentam condutividades significativamente mais elevadas do que composições semelhantes estequiométricas em termos de oxigénio [1]. O efeito dos iões oxigénio em excesso parece predominar, quando comparado com outros efeitos estruturais mencionados anteriormente.

### 1.3.1.2. Substituição com aditivos pentavalentes

A incorporação de aditivos pentavalentes  $M^{5+}$  ( $M = P$ ) em apatites  $La_{10-x}(Si,M)O_{27-y}$  nem sempre permite obter os resultados desejados. A. Najib et al [17] estudaram a adição de P em apatites  $La_{9,33+x/3}Si_{6-x}A_xO_{26}$  e deparou-se com grandes dificuldades para conseguir obter amostras monofásicas. Concluiu que a capacidade da estrutura em incorporar o excesso de oxigénio diminui com o aumento da quantidade de P.

As apatites à base de fosfatos apresentam valores de condutividade iónica baixos. Esta diferença de comportamento tem sido explicada pela dificuldade dos sistemas à base de fosfatos incorporarem iões oxigénio intersticiais que são fundamentais no transporte iónico [4].

## 2. Síntese e processamento cerâmico de apatites

A síntese dos pós é um elemento fundamental para a obtenção de cerâmicos densos, uma vez que determina a morfologia, o grau de homogeneidade química e as condições de sinterização (ex. tempo e temperatura). Sendo assim, as propriedades (ex. densidade e condutividade) e a microestrutura (ex. tamanho e distribuição de grão) do corpo cerâmico também serão influenciadas.

Nesta secção, são descritos os métodos mais utilizados no processamento de apatites, nomeadamente por via cerâmica e por via química, sendo também mencionados diferentes aspectos relativos ao método de moagem de alta energia utilizado neste trabalho.

### 1.1. Via cerâmica convencional

O método cerâmico convencional é o método de síntese mais utilizado para a obtenção deste tipo de materiais. O processo consiste na mistura e moagem, manual ou em moinho, dos precursores seguida de calcinação a temperatura relativamente alta, para promover a reacção de formação do composto. De seguida os pós são conformados e sinterizados em condições apropriadas para obter amostras densas. A obtenção de amostras cerâmicas densas requer, no entanto, temperaturas de síntese e de sinterização elevadas e longos tratamentos térmicos para promover a reacção no estado sólido. Isto deve-se ao tamanho de partícula relativamente grande dos pós obtidos e à difusividade dos elementos

constituintes. Deste ponto de vista, as oxipatites não são, por regra, sistemas muito favoráveis. Por exemplo, no caso da preparação de amostras de silicato de lantânio a partir dos óxidos  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  podem ser necessários vários ciclos de sinterização a  $1400^\circ\text{C}$ , num total de 125h [18]. No processamento por via cerâmica convencional, as altas temperaturas necessárias tornam difícil evitar a formação de fases secundárias, como  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , o que é previsível atendendo ao diagrama de fases do sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Figura 9) [19].

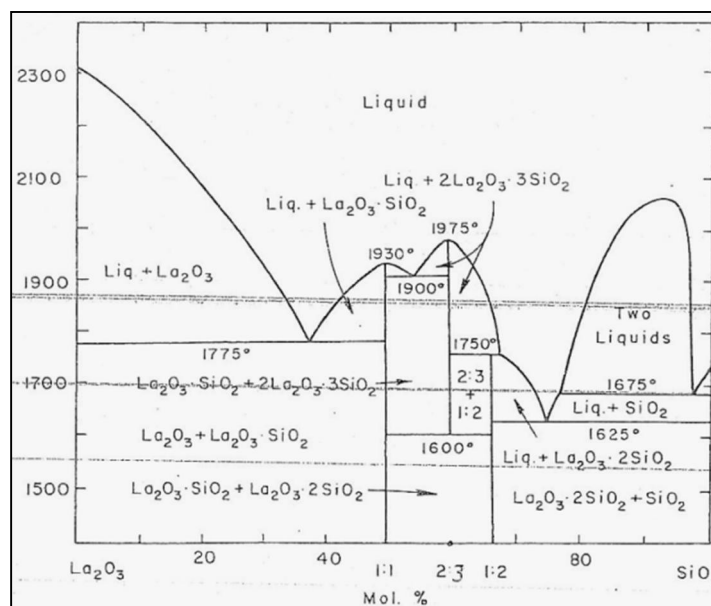


Figura 9 - Diagrama de fases  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

A existência de heterogeneidade nos materiais processados por esta via tem um impacto negativo, uma vez que compromete o seu desempenho electrolítico [1,9]. Por estas razões, a síntese do estado sólido tem vindo a ser substituída por outros métodos que possibilitam a síntese a temperaturas mais baixas, entre as quais as técnicas de sol-gel, e a activação mecânica.

## 1.2. Sol-gel

A síntese de silicatos de lantânio por técnicas de sol-gel é feita geralmente a partir de misturas estequiométricas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou sais de lantânio e tetraetilsilicato na presença de um catalisador. A síntese da fase cristalina pode ocorrer a cerca de  $800^\circ\text{C}$  [20], isto é, consideravelmente abaixo das temperaturas necessárias para síntese do estado sólido. Embora a preparação por sol-gel permita a redução temporal dos ciclos de sinterização,



principalmente para as composições em que não há adição de substituintes, a obtenção de amostras densas e monofásicas por esta técnica revela-se difícil.

Outros processos de síntese como o método de Pechini, co-precipitação, freeze drying, assim como a combinação de diferentes técnicas (por exemplo sol-gel e combustão) têm igualmente sido apresentados na literatura como processos alternativos de síntese [21-29].

### **1.3. Mecanossíntese por moagem mecânica de alta energia**

A mecanossíntese a partir de pós precursores permite a obtenção de pós nanométricos de óxidos com composição variada. Este método envolve a activação mecânica dos precursores, actuando na concentração de defeitos da rede cristalina, favorecendo a cinética das reacções no estado sólido. Esta activação mecânica promove ainda a reacção no estado sólido à temperatura ambiente. Durante este processo a quantidade de energia acumulada sofre alterações favorecendo o aparecimento de novas superfícies na fronteira entre duas fases [21]. Estas alterações irreversíveis da estrutura cristalina resultam na alteração das suas propriedades. Portanto, este método para além de uma redução do tamanho de partícula envolve uma recombinação química dos elementos.

A vantagem deste processo deve-se ao facto da reacção no estado sólido ser activada devido à energia mecânica em vez da temperatura. Os estudos levados a cabo por Rodriguez-Reyna e Fuentes et al [22] mostram que com um tempo de moagem de 6h, a uma velocidade de rotação moderada (350 rpm) é suficiente para obter um silicato de lantânio monofásico. Noutros trabalhos foi utilizada mecanossíntese de muito mais elevada energia [23]. A moagem promove um aumento considerável da concentração de defeitos nos pós tornando-os mais reactivos.

A mecanossíntese deve ser efectuada durante períodos relativamente curtos, intercalados com intervalos, com o intuito de não permitir o aumento significativo da temperatura que pode facilitar a formação de novas fases [3].

## **2. Microestrutura e propriedades eléctricas**

As propriedades dos materiais densos são dependentes da sua microestrutura, já que as características da fronteira e do interior do grão são diferentes. Sendo assim, a

manipulação desta variável permite uma optimização das propriedades, nomeadamente da condutividade iónica. As fronteiras de grão (zonas que separam os grãos) são regiões de transição bidimensional entre regiões tridimensionais que são homogéneas, no caso de se encontrarem em equilíbrio. No entanto, estas regiões de transição, que implicam uma quebra de simetria da situação inicial de homogeneidade, não se limitam a um único plano de contacto, podendo estender-se no espaço. Se os transportadores de carga tiverem mobilidade suficiente, o processo de transporte conduz invariavelmente à formação de regiões espaciais carregadas. As fronteiras de grão podem actuar como camadas bloqueadoras ou como precursores de condução rápida, através de um mecanismo que é mais ou menos independente do interior do cristal [29, 30].

A segregação de solutos (heterogeneidades de composição entre o interior e a fronteira de grão) nas interfaces dos materiais cerâmicos policristalinos é outro dos factores que influenciam a condutividade iónica de materiais cerâmicos. Nos materiais dopados, a causa da segregação de catiões pode resultar de diferenças de tamanhos iónicos entre o ião da estrutura cristalina e iões aditivos, facilitando a acomodação nas fronteiras de grão. Outra das possíveis causas de segregação de solutos é a presença, nos materiais cerâmicos, de regiões espaciais carregadas, já que as interacções de Coulomb podem obrigar os catiões aliovalentes a deslocarem-se na direcção das fronteiras de grão. Portanto, é normal que as concentrações de aditivos e de defeitos nas interfaces sejam diferentes das do interior do grão. Esta heterogeneidade pode determinar diferenças entre as propriedades eléctricas das fronteiras e do interior do grão e influenciar outros processos de transporte tais como a difusão através das interfaces, fluência, etc [30, 31].

Os fenómenos de relaxação nas fronteiras e no interior do grão advêm do comportamento diferenciado das espécies carregadas e podem ser avaliados por espectroscopia de impedância. Esta técnica permite caracterizar as contribuições individuais do interior e da fronteira de grão, tendo em conta as grandes diferenças entre tempos de relaxação dieléctrica dos processos de transporte no interior de grão e nas fronteiras de grão, sendo a contribuição de mais altas frequências atribuível ao interior de grão. Contudo, a resistência correspondente à gama de altas frequências também pode ser influenciada, pelo menos parcialmente, pelo decréscimo da concentração de transportadores de carga na proximidade das fronteiras de grão [29].

A impedância de amostras cerâmicas pode ser descrita por um número complexo  $Z(\omega) = Z' - i Z''$ , cujas componentes real  $Z'$  e imaginária  $Z''$  variam com a frequência. A sua representação na forma de diagramas de Argand permite, frequentemente, identificar uma sucessão de semicírculos, correspondentes a diferentes gamas de frequência, como se representa na Figura 10. As baixas frequências são dominadas por fenómenos de polarização nos eléctrodos, as frequências intermédias estão relacionadas com fenómenos nas fronteiras de grão e a gama de frequências mais elevadas é dominada por processos no interior do grão. O número de semicírculos que são visíveis depende da temperatura e da gama de frequências a que se fazem as medidas [3].

A interpretação dos espectros de impedância é, normalmente, feita com base em circuitos equivalentes, que permitem correlacionar o tamanho de grão com as propriedades macroscópicas do material. O circuito equivalente ideal para cada uma das contribuições acima referidas consiste numa resistência em paralelo com um condensador (Figura 10). Quando os espectros de impedância apresenta uma clara distinção entre os semicírculos correspondente a diferentes contribuições microestruturais, os valores da resistência são obtidos a partir das intercepções com o eixo real ( $Z'$ ) e os valores da capacidade são obtidos a partir da frequência de relaxação, correspondente ao ponto máximo de cada semicírculo ( $Z''$ ) [3].

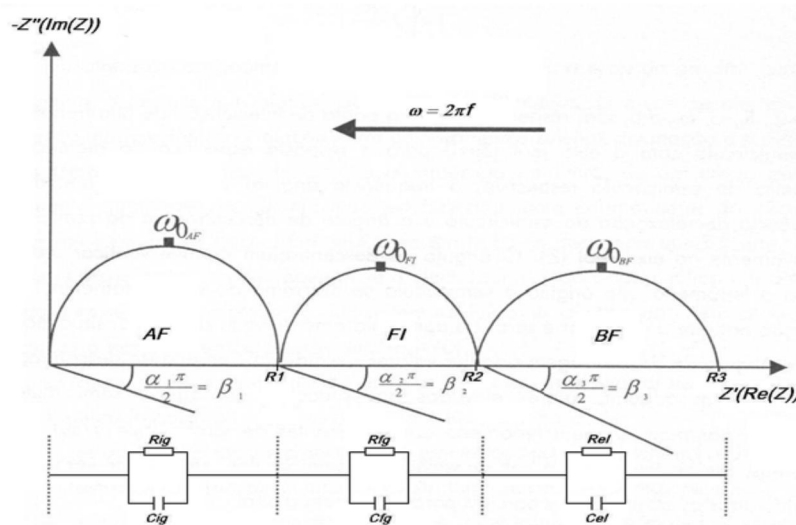


Figura 10 - Representação dos espectros de impedância em função da frequência  $\omega$ , num diagrama de Argand, com o respectivo circuito equivalente. R<sub>ig</sub> e C<sub>ig</sub> = resistência e capacidade do interior do grão, R<sub>fg</sub> e C<sub>fg</sub> = resistência e capacidade da fronteira de grão, R<sub>el</sub> e C<sub>el</sub> = resistência de polarização e capacidade do eléctrodo [3].

Outras características microestruturais podem igualmente afectar a condutividade de amostras reais, designadamente a porosidade residual [p.e. 32, 33] ou segregações nas fronteiras de grão (p.e. 34], distribuições heterogéneas ou bimodais de tamanhos de grão, etc. No caso de existirem grandes diferenças entre a condutividade do interior e fronteiras de grão, as linhas de corrente tendem a desviar-se o mais possível das fronteiras de grão resistivas e a seguir trajectórias preferenciais pelo interior dos grãos maiores. Pelo contrário, se a condutividade do interior do grão for inferior, o transporte passa, preferencialmente, por mais fronteiras de grão [35]. Quando nas interfaces existem heterogeneidades, isto é, zonas completamente resistivas e zonas de menor resistividade na mesma fronteira de grão, pode suceder uma sobreposição das contribuições do processo de transporte de carga do interior do grão e da parte das fronteiras de grão menos resistivas, com uma energia de activação intermédia entre essas contribuições [35].

Na prática, os defeitos microestruturais acima enunciados tendem a dificultar a separação entre diferentes contribuições microestruturais. Por exemplo, os poros ou fases secundárias isolantes impõem constricções localizadas que afectam simultaneamente as linhas de corrente no interior de grãos e a área efectiva de fronteiras de grão, com efeitos simultâneos nas contribuições de interior e fronteiras de grão, dificultando a sua separação. De igual modo, a separação das componentes microestruturais pode ser afectada por distribuição heterogéneas de impurezas nas fronteiras de grão ou coexistência de fronteiras de grão com e sem formação de fase amorfa intergranular. Finalmente, a própria existência de distribuições bimodais ou heterogéneas de tamanhos de grão pode provocar anomalias relacionadas com a condução preferencial através de grãos de maiores dimensões [36, 37].

## II- Procedimento experimental

### 1. Preparação das amostras

#### 1.1. Preparação dos precursores

Foram preparados pós de materiais com as seguintes composições:

- $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$
- $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$
- $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$
- $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$
- $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$

Os pós dos precursores  $\text{La}_2\text{O}_3$  99,99% (Sigma-Aldrich) e  $\text{SiO}_2$  100% (Merck) foram previamente sujeitos a calcinação individual a  $1100^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ , respectivamente. Posteriormente, foram doseados nas quantidades adequadas a uma temperatura de aproximadamente  $250^\circ\text{C}$ . Os óxidos  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{oP}_2\text{O}_5$  foram colocados numa estufa a  $120^\circ\text{C}$  durante a noite (cerca de 12h) com o propósito de eliminar as águas adsorvidas. O  $\text{Al}(\text{OH})_3$  foi calcinado a  $600^\circ\text{C}$  durante 12h e retirado do forno de modo a obter uma alumina com um baixo nível de cristalinidade, como se pode verificar através da caracterização térmica e da difracção de raio-X (DRX) (Figura 11).

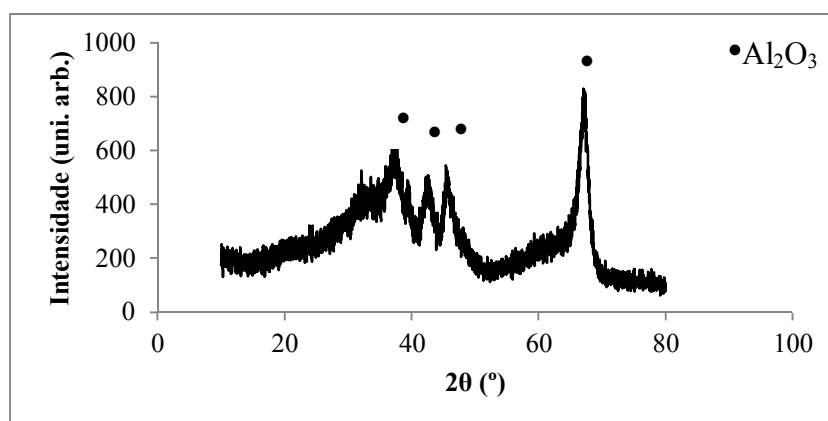


Figura 11 - Difractograma de Raios X do precursor de alumina, obtido após calcinação de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a  $600^\circ\text{C}$ , durante 12 horas.

## 1.2. Mecanossíntese

A Figura 12 mostra um diagrama do protocolo experimental utilizado para obter pós das composições pretendidas.

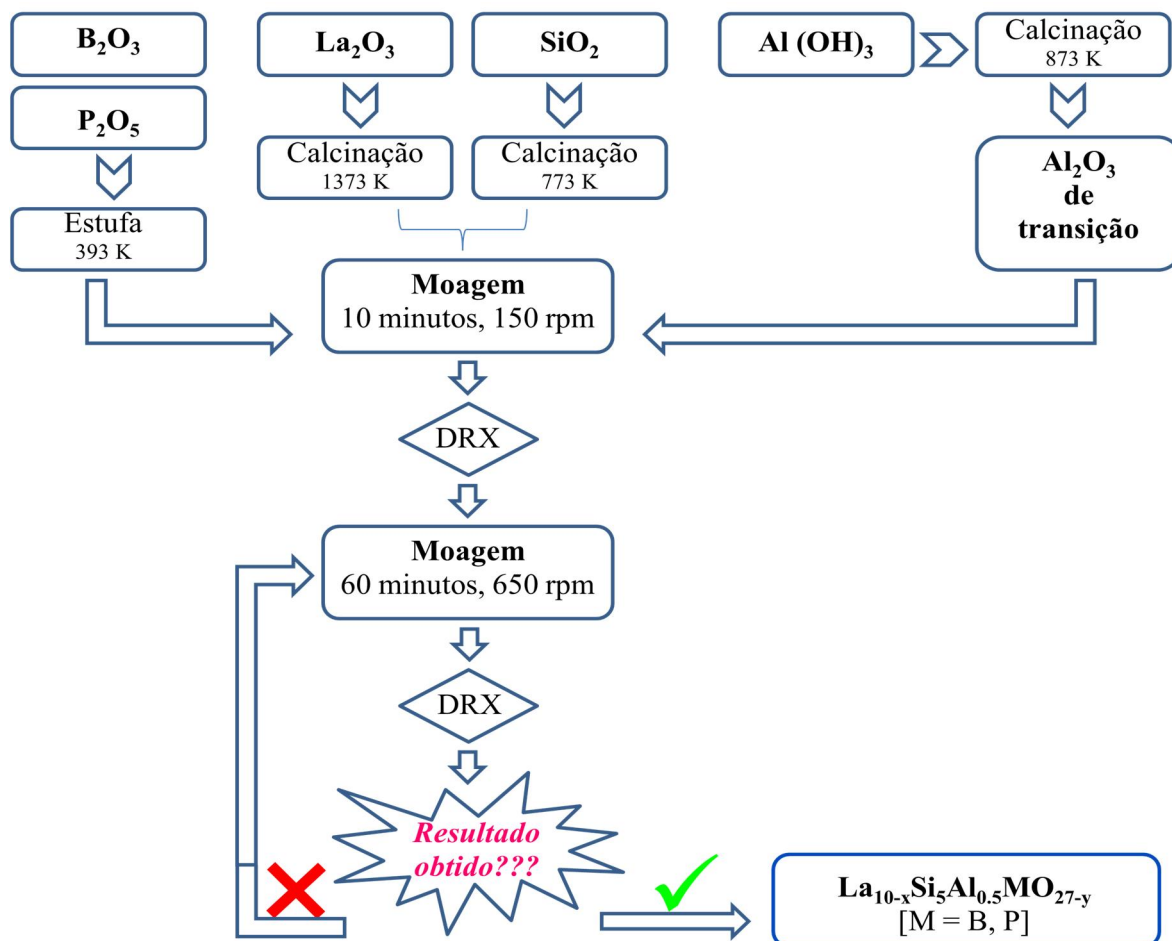


Figura 12 - Diagrama do processo de obtenção dos pós por mecanossíntese.

A mecanossíntese foi efectuada a seco num moinho planetário Retsch PM200, em cubas de nylon com cerca de 100 cm<sup>3</sup> de volume interno, utilizando bolas de zircónia tetragonal estabilizada com 3% molar de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tosoh Co.), numa razão em massa de bolas/precursores de 10:1. Na prática foram utilizadas 3 bolas de 15 mm de diâmetro e 6 bolas com 10 mm de diâmetro para 5g de óxidos. Inicialmente, efectuou-se uma moagem a 150 rpm durante 10 minutos de modo a obter uma mistura homogénea e que correspondente à condição inicial 0 min de moagem. A moagem subsequente foi efectuada a 650 rpm, com períodos de 5 minutos de moagem intercalados com pausas de 5 minutos.

Ao fim de cada hora de moagem efectiva, foram recolhidas pequenas porções da mistura para controlo da formação de fases por difracção de raio X (DRX). Os pós resultantes da mecanossíntese foram retirados das cubas de nylon e submetidos a uma calcinação a 600 °C, durante 2 horas para eliminação do nylon, resultante do desgaste das paredes das cubas de nylon.

### 1.3. Processamento cerâmico

Procedeu-se à mistura do pó mecanossintetizado com diferentes quantidades de parafina (0%, 2% e 4% em peso). Foram preparadas misturas contendo 1,5 g de pó obtido por moagem de alta energia em 25 ml de isopropanol e com a % de parafina pretendida, após dissolução prévia da parafina no isopropanol, mediante aquecimento a 60°C, em placa de aquecimento, com agitação magnética constante. Após adição do pó de apatite, deixou-se a suspensão em repouso, durante 12 horas. De seguida procedeu-se à evaporação do isopropanol em estufa a 60°C.

Os pós mecanossintetizados com as adequadas adições de parafina foram utilizados para obter pastilhas por prensagem uniaxial, a 34 MPa ou 60 MPa, e depois prensagem isostática a 330 MPa.

O ciclo de sinterização foi determinado de acordo com um ensaio prévio de análise térmica diferencial. As amostras foram sinterizadas através de ciclos isotérmicos ditos convencionais e de ciclos em duas etapas, conforme se esquematiza na Figura 13. Durante esta etapa, as amostras foram cobertas com uma camada do respectivo pó, para limitar a perda de componentes voláteis.

A densidade em verde e após sinterização das amostras foi determinada a partir das suas massas e das dimensões das mesmas. A percentagem de densificação ( $d_{rel}=d_{ap}/d_{DRX}\times 100$ ) foi avaliada através da relação entre a densidade aparente ( $d_{ap}$ ) obtida geometricamente e a densidade teórica ( $d_{DRX}$ ) obtida com base no volume da célula unitária que foi determinado a partir de difractogramas de raios X (Equação 1).

$$d_{DRX} = \frac{Z \times M}{V_{c.u.} \times N_A} \quad (1)$$

sendo Z o nº de átomos, M a massa molar,  $V_c$  o volume da célula unitária e  $N_A$  o nº de Avogadro.

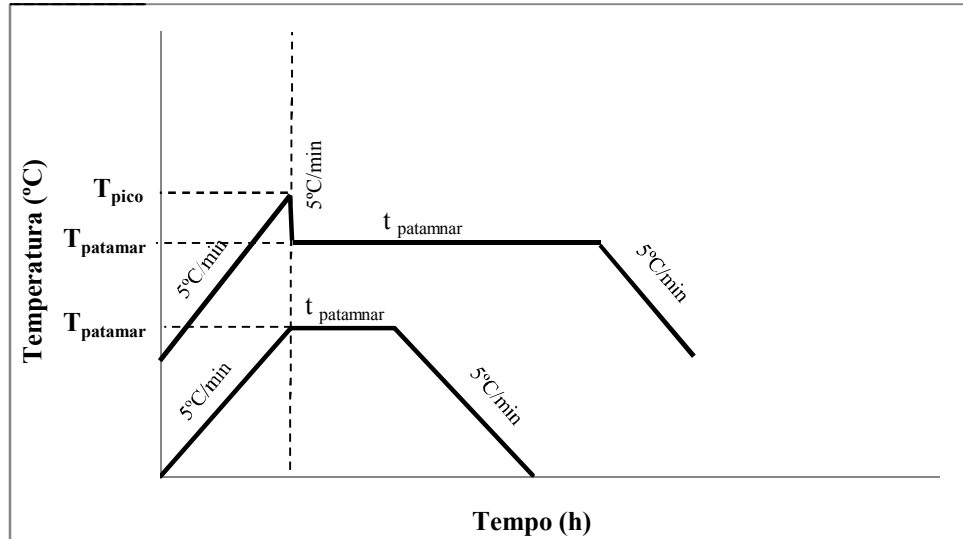


Figura 13 - Representação esquemáticas dos ciclos de sinterização (a) convencionais e em (b) duas etapas. T<sub>patamar</sub> - Temperatura do patamar; T<sub>pico</sub> - Temperatura do pico; t<sub>patamar</sub> - tempo do patamar.

## 2. Caracterização estrutural e microestrutural

### 2.1. Difracção de Raio X

As amostras foram caracterizadas estruturalmente através de um difractómetro Rigaku Geigerflex D/Max – C series, com radiação K $\alpha$  do cobre. Os difractogramas foram obtidos entre  $2\theta=10^\circ$  e  $80^\circ$ , com acréscimos de 0,02 em unidades  $2\theta$  e velocidade de  $3^\circ$  por minuto (varrimento contínuo). Quanto às amostras sinterizadas, os difractogramas foram obtidos entre  $2\theta=10^\circ$  e  $80^\circ$ , com acréscimos de 0,02 em unidades  $2\theta$  e tempos de aquisição de 2 segundos por ponto.

Ao longo do tempo de moagem verifica-se um alargamento dos picos de difracção que pode dever-se ao tamanho nanométrico das partículas e/ou à distorção na rede. Para a avaliação dos tamanhos de cristalite dos pós nanométricos recorreu-se ao método de Williamson-Hall:

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 \approx \left(\frac{1}{\varepsilon}\right) \times \left(\frac{\beta^*}{(d^*)^2}\right) + \left(\frac{\eta}{2}\right)^2 \quad (2)$$

sendo  $\beta^*$  a área integral,  $d^*$  a distância interplanar,  $\varepsilon$  o tamanho médio de cristalite e  $\eta$  a distorção média da rede.



O programa informático Winfit (Beta Release 1,2,1 Junho 1997, Stefan Krumm, Institut für Geologie, Erlangen, Germany) serviu para identificar os picos e determinar a sua área. Foi minimizado o erro da largura experimental através da amostra padrão de LaB<sub>6</sub>. Os parâmetros  $\beta^*$  e  $d^*$  foram estimados tendo em conta a forma do pico e a função do tipo Pearson VII. Por fim, para obter o tamanho de cristalite recorreu-se à Equação 2.

Os parâmetros de rede foram determinados por ajuste entre a célula da composição não dopada e a célula da nova composição, com recurso ao difractómetro acima referido. As etapas do procedimento para determinação dos parâmetros de rede envolveram as seguintes fases: identificação de picos, definição da linha de base (background), indexação no grupo espacial da apatite P $\bar{3}$  (147) (JCPDS – (01 - 074 - 2986)), ajuste da forma dos picos com funções de tipo Pearson-IV e refinamento dos parâmetros de rede a partir do padrão de difracção, incluindo o zero e a intensidade dos picos.

## **2.2. Microscopia electrónica**

Os pós mecanossintetizados foram analisados no microscópio electrónico de transmissão (MET) Hitachi H-9000. A preparação das amostras envolveu a dispersão, por ultra-sons Transsonic 570 durante cerca de 10 minutos, dos pós suspensos em etanol absoluto PA e a deposição desta suspensão em grelhas de cobre revestidas com filme polimérico Formvar.

O microscópio electrónico de varrimento (MEV) Hitachi SU70, com detector de EDS, permitiu averiguar a existência de segundas fases. A preparação das amostras cerâmicas, para a MEV, envolveu fractura, polimento com lixas (400, 600, 1000, 1200 e 1400) e polimento com pasta de diamante de granulometria decrescente (15, 6, 1 e 0,25  $\mu\text{m}$ ). Depois de polidas as amostras foram sujeitas a ataque térmico, durante 30 minutos a uma temperatura 100°C inferior à temperatura máxima de sinterização (1400°C).

## **3. Caracterização eléctrica dos materiais cerâmicos**

As amostras cerâmicas, depois de sinterizadas, foram pintadas com uma pasta de platina (Engelhard) misturada com uma pequena quantidade de isopropanol e colocadas no forno a 900°C durante 30 minutos, com o intuito de obter os eléctrodos para efectuar as

medidas de espectroscopia de impedância. A adição do isopropanol tem como função a dissolução da pasta de platina para se conseguir uma película uniforme na superfície da amostra.

Os espectros de impedância foram obtidos num aparelho Hewlett Packard 4284A, entre 150°C e 900°C e entre 20Hz e 1MHz, com tempo de estabilização entre cada medida de 20 minutos e uma amplitude de sinal de 1V.

Foram efectuadas tentativas de ajuste dos espectros de impedância a circuitos equivalentes, pelo método de mínimos quadrados não lineares, com recurso ao programa Zview Versão 3.0 (1990-2007, Derek Johnson, Scribner Associates, Inc.). Na prática, a maioria dos resultados obtidos apresentou coeficientes de correlação insuficientes, inviabilizando a determinação das contribuições separadas do interior e das fronteiras de grão. Por esta razão são apresentados unicamente os valores da resistência total ( $R_t$ ), estimados a partir da intercepção do espectro com o eixo real, a baixa frequência. É de referir ainda que na conversão dos valores de  $R_t$  em condutividade eléctrica ( $\sigma$ ) foi tida em conta a geometria da amostra:

$$\sigma = \frac{L}{SR_t} \quad (3)$$

onde L é a espessura da amostra, S a área do eléctrodo e R a resistência.

### III - Resultados e discussão

A apresentação de resultados, nesta secção será feita por tópicos, isto é, inicialmente faz-se uma caracterização estrutural e microestrutural dos pós mecanossintetizados, de seguida analisa-se a importância da parafina na densidade das amostras e mostram-se alguns dos ciclos de sinterização utilizados. Posteriormente, indicam-se os parâmetros estruturais e microestruturais das amostras já sinterizadas e, por fim, faz-se a caracterização eléctrica tendo em conta os efeitos da parafina, tratamentos térmicos e composição.

#### 1. Mecanossíntese

A Figura 14 apresenta os padrões de DRX obtidos depois de diferentes tempos de moagem. Pode observar-se que após 60 minutos de moagem efectiva, já surge a fase com estrutura do tipo apatite. Depois de 180 minutos, os picos desta fase são dominantes, sendo que a continuação da moagem até aos 240 minutos apenas aumenta a sua intensidade. Os picos da fase apatite são claramente dominantes, o que sugere a elevada reactividade dos precursores seleccionados e vem confirmar resultados anteriores sobre a mecanossíntese de silicatos de lantânio [38]. É de referir, ainda que não foi detectada a presença de  $ZrO_2$  ou outra fase relacionada que pudesse indiciar a contaminação importante dos pós proveniente da degradação dos corpos moentes.

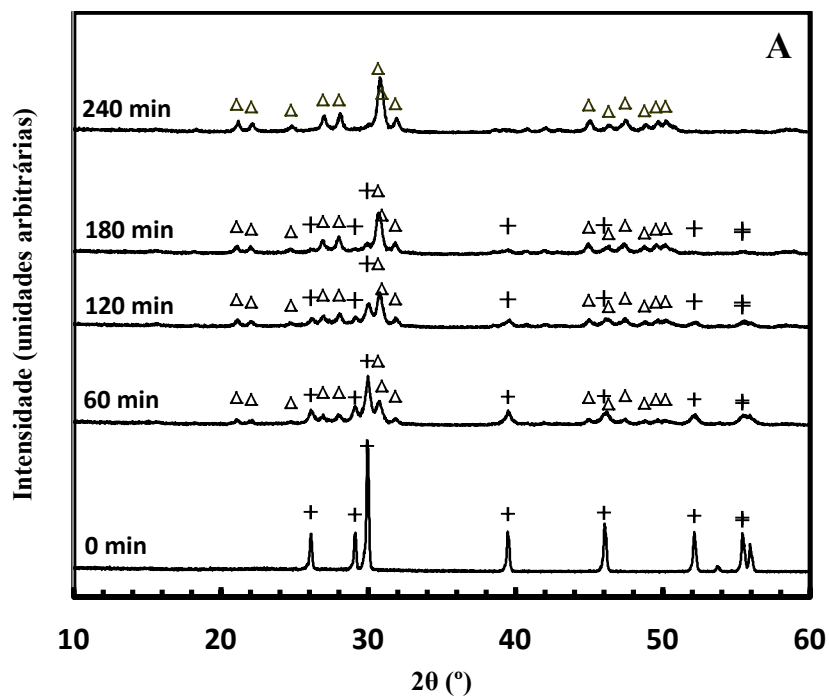


Figura 14 a) - Difractogramas de Raio X de pós da composição nominal  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$  (A) obtidos após vários tempos de moagem:  $\Delta$  – Apatite, + -  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

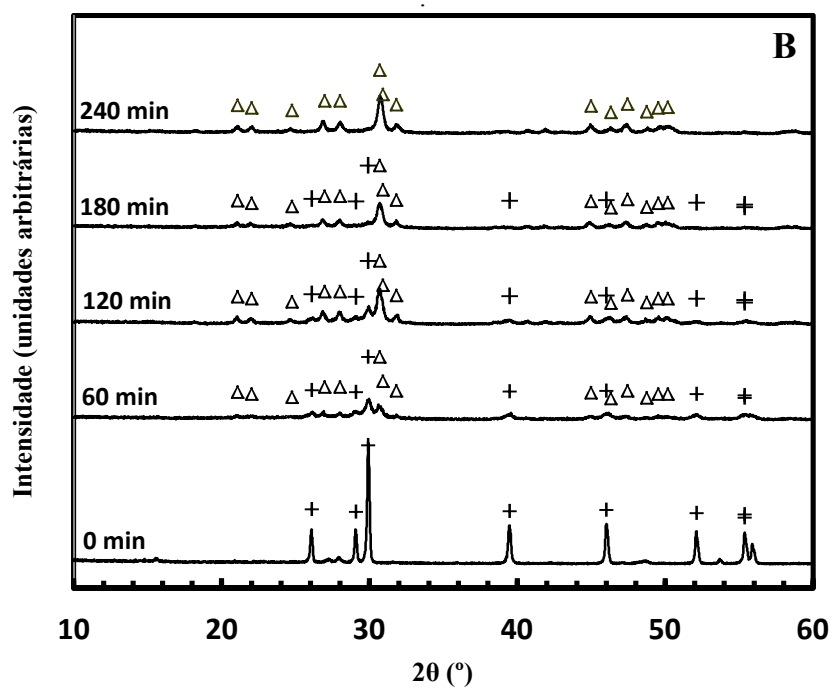


Figura 14 b) - Difractogramas de Raio X de pós da composição nominal  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$  obtidos após vários tempos de moagem: B -  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ ,  $\Delta$  - Apatite, + -  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

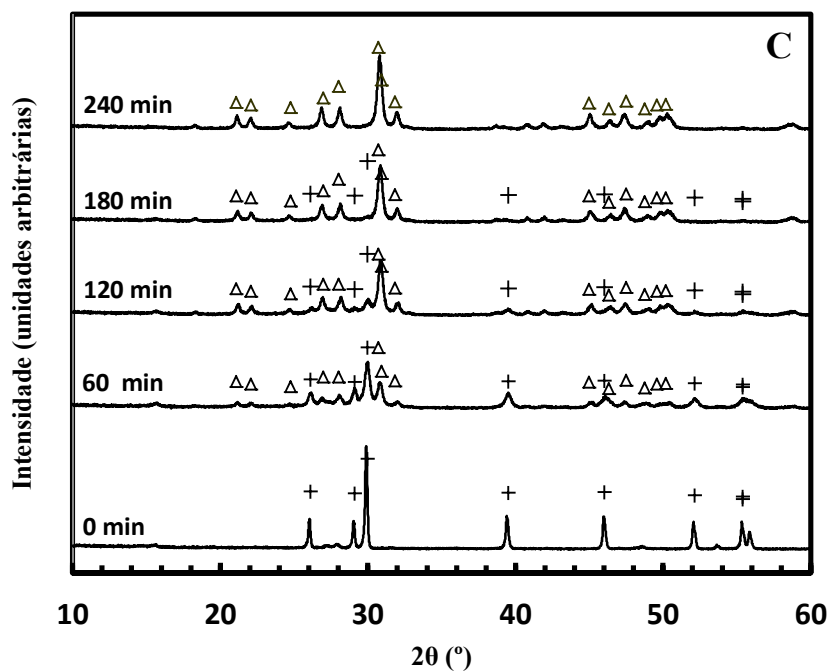


Figura 14 c) - Difratogramas de Raio X de pós da composição nominal  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$  obtidos após vários tempos de moagem: C -  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$ ,  $\Delta$  – Apatite, + -  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

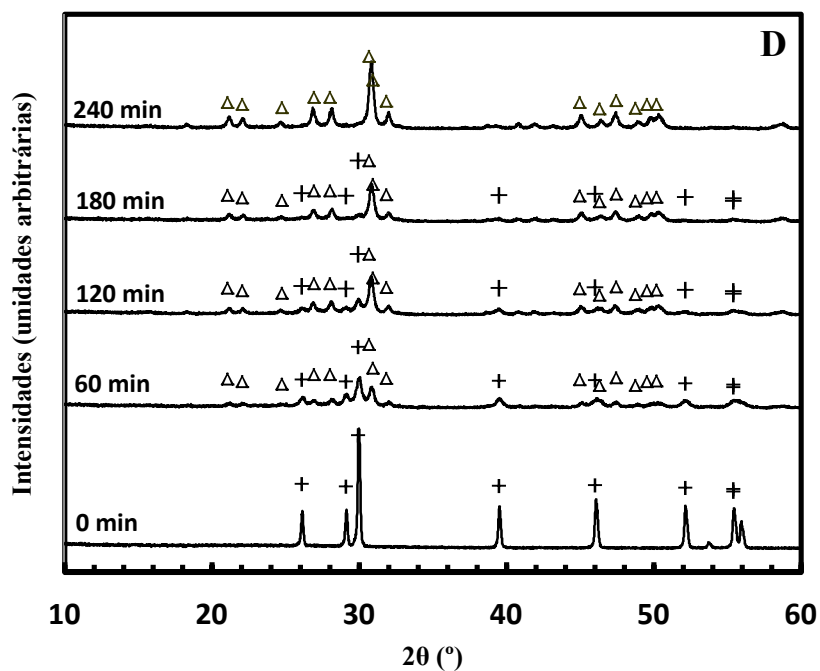


Figura 14 d) - Difratogramas de Raio X de pós da composição nominal  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$  obtidos após vários tempos de moagem: D -  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$ ,  $\Delta$  – Apatite, + -  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

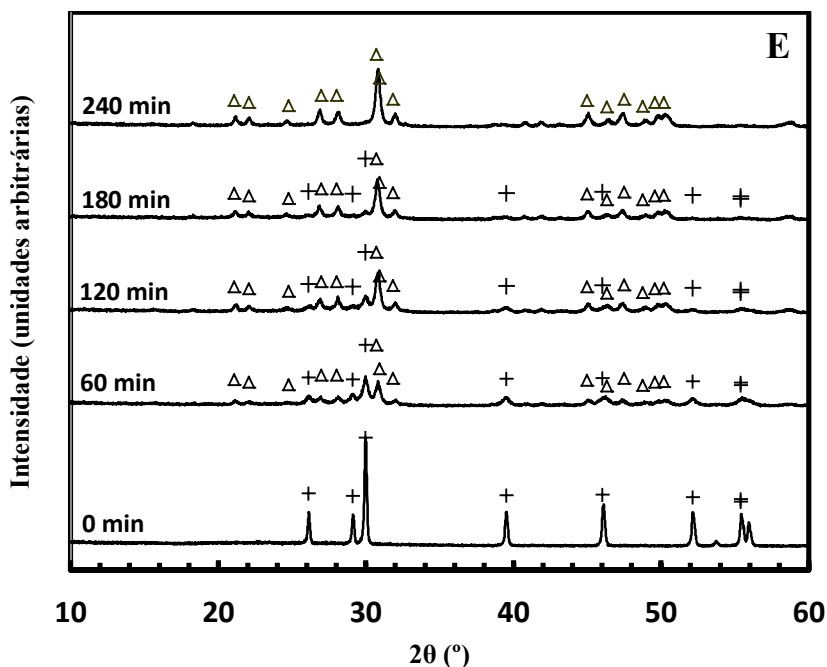


Figura 14 e) - Difractogramas de Raio X de pós da composição nominal  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{26.5}$  obtidos após vários tempos de moagem: E -  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{26.5}$ ,  $\Delta$  - Apatite, + -  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

A Tabela 5 lista os parâmetros de rede e o volume da célula unitária obtidos, para cada composição, a partir dos DRX dos pós mecanossintetizados (240 minutos). Verifica-se que o volume da célula unitária das composições com fósforo é superior ao das composições com B. Este facto pode ser explicado com base no raio iónico dos diversos elementos envolvidos. De facto, na coordenação 4, o raio iónico do  $\text{P}^{5+}$  ( ${}^{\text{IV}}r_{\text{P}^{5+}} = 0,31 \text{ \AA}$  [39]) é superior ao de  $\text{B}^{3+}$  ( ${}^{\text{IV}}r_{\text{B}^{3+}} = 0,25 \text{ \AA}$  [39]), sendo ambos, por sua vez, inferiores ao do silício ( ${}^{\text{IV}}r_{\text{Si}^{4+}} = 0,40 \text{ \AA}$  [40]). Assim se pode compreender o menor volume da célula unitária das composições com B, quando comparadas com as contendo P. Por outro lado, os parâmetros de rede destas últimas são muito semelhantes aos de composições equivalentes não dopadas (Tabela 5). Tal resultado só é possível admitindo a incorporação simultânea de P e Al, sendo o menor tamanho do catião  $\text{P}^{5+}$  compensado pelo superior raio iónico do  $\text{Al}^{3+}$  ( ${}^{\text{IV}}r_{\text{Al}^{3+}} = 0,53 \text{ \AA}$  [39]). Um outro resultado que suporta a incorporação pelo menos parcial dos aditivos é o aumento do volume da célula unitária com o aumento da estequiometria do oxigénio, que se observa nas duas séries composicionais.

Tabela 5: Características estruturais dos pós mecanossintetizados. \*Valor retirado de JCPDS (01 - 074 - 2986). \*\*Valor retirado de [40]

Composição	Parâmetros de rede (Å)		Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )
	a = b	c	
La <sub>9,33</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub> O <sub>26</sub>	9,707	7,205	588,0
	±	±	
	0,009	0,004	
La <sub>9,67</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub> O <sub>26,5</sub>	9,717	7,197	588,4
	±	±	
	0,007	0,004	
La <sub>9,67</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> B <sub>0,5</sub> O <sub>26</sub>	9,645	7,213	581,2
	±	±	
	0,016	0,020	
La <sub>9,83</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> B <sub>0,5</sub> O <sub>26,25</sub>	9,667	7,209	583,4
	±	±	
	0,008	0,016	
La <sub>10</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> B <sub>0,5</sub> O <sub>26,5</sub>	9,681	7,216	585,8
	±	±	
	0,004	0,002	
*La <sub>9,33</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26</sub>	9,713	7,186	587,1
**La <sub>9,60</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26,4</sub>	9,719	7,189	588,1
*La <sub>10</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>27</sub>	9,725	7,185	588,5

De forma geral, espera-se que os pós obtidos por mecanossíntese apresentam dimensão nanométrica e uma concentração de defeitos elevada, que se pode traduzir numa significativa distorção da rede cristalina. [1,3]. Por estas duas razões, os difractogramas caracterizam-se por picos relativamente largos. Como as duas contribuições apresentam comportamentos diferenciados em função de  $2\theta$ , é possível avaliá-las separadamente através de representações de Williamson-Hall. Esta representação é feita na Figura 15 para pós das diferentes composições obtidos ao fim de 240 minutos de moagem.

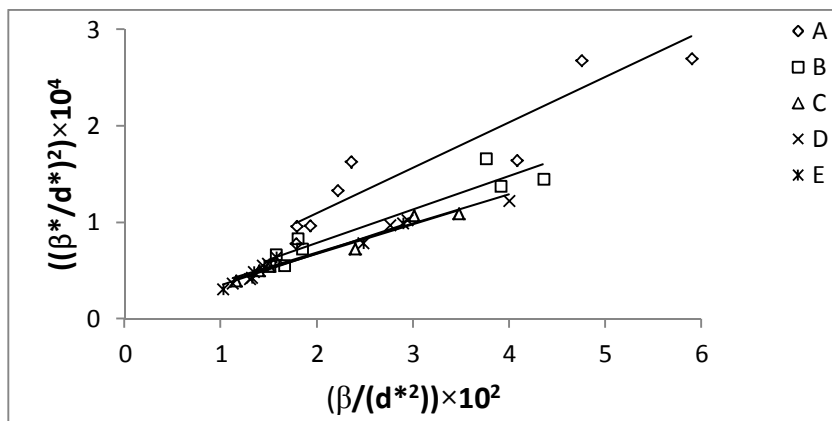


Figura 15 - Gráfico de Williamson-Hall para diferentes composições. A -  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ ; B -  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ ; C -  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$ ; D -  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$ ; E -  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ .

As linhas na Figura 15 ilustram o melhor ajuste linear possível. Os valores de  $\epsilon$  e  $\eta$ , estimados de acordo com a Equação 2 e apresentados na Tabela 6, são semelhantes para a totalidade dos materiais preparados e indicam um tamanho médio de cristalite de aproximadamente 30 nm.

Os pós mecanossintetizados também se caracterizam por apresentarem um certo nível de aglomeração. De fato, os valores da área superficial específica entre 6 e 7  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , obtidos a partir de isotérmicas de adsorção de azoto, é consideravelmente inferior à esperada para pós nanométricos, sendo que o diâmetro esférico equivalente varia entre 140 e 180 nm, que é 5 a 6 vezes superior ao tamanho de cristalite obtido a partir dos resultados de DRX (Tabela 6).

Rodríguez - Reyna et al. prepararam os pós mecanossintetizados em moinho planetário, com uma velocidade de rotação de 350 rpm, e também obtiveram aglomerados de silicatos de lantânio. Uns constituídos por tamanhos de grãos submicrométricos ligados em “clusters” (produto de reacção típico em moagem mecânica) e outros com partículas mais largas e esquinas vivas, devido à rotação moderada e a curtos tempos de moagem [40]. Tamara Kharlamova et al. [38] prepararam a composição  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , em moinho planetário a 1200 rpm à temperatura ambiente, tendo obtido pós com estrutura da apatite após 35 minutos. No entanto, nas micrografias obtidas em alta resolução são visíveis aglomerados de tamanho micro. Os resultados apresentados mostram aglomerados com tamanho compreendido entre 30-60 nm a serem formadas por empilhamento de nanopartículas com tamanhos de cerca de 10-15 nm [38]. O mesmo autor, também estudou a influência do Al na composição da fase da apatite, e verificou que depende da quantidade



de alumínio incorporado e do lantânio que contém a amostra, visto que determina a concentração de lacunas e o excesso de oxigênio (estequiometria da amostra). A formação de segundas fases ( $\text{LaAlO}_3$ ) pode ter sido causada pela substituição de  $\text{SiO}_4$  por  $\text{AlO}_4$  na estrutura da apatite ou pela activação mecânica durante a mecanossíntese. Para a composição  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{26}$ , a fase secundária é visível nos espectros de DRX após 20 minutos de moagem.

Tabela 6 - Parâmetros microestruturais dos pós mecanossintetizados obtidos a partir dos resultados de DRX, BET e MET.

Composição	DRX		BET		$G_{\text{MET}}$ (nm)
	$\epsilon$ (nm)	$\eta/5$	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$G_{\text{BET}}$ (nm)	
$\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$	21	0,001	6,04	177	~ 35
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$	29	0,0008	6,04	177	
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$	32	0,0007	6,33	167	
$\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$	33	0,0006	7,48	142	
$\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$	32	0,0007	6,66	160	

O estado de aglomeração dos pós e o tamanho de cristalite inferior a 50 nm foram confirmados por MET, conforme se evidencia nas imagens de campo claro apresentadas nas Figuras 16.A e 16.D. O diâmetro equivalente das partículas ( $G_{\text{MET}}$ ), obtido a partir de medidas da área das partículas observadas por MET ( $A_{\text{MET}} = \pi \times G_{\text{MET}}^2/4$ ), é da ordem de 35 nm, o que confirma as estimativas do tamanho de cristalite obtidas por DRX (Tabela 6). As micrografias permitem também observar a morfologia esférica das partículas, deixando antever um bom empacotamento em verde destes pós. Por outro lado, a análise MET em modos de campo escuro (Figura 16 B) e alta resolução (Figura 16 C) confirmam o elevado nível de cristalinidade dos pós mecanossintetizados.

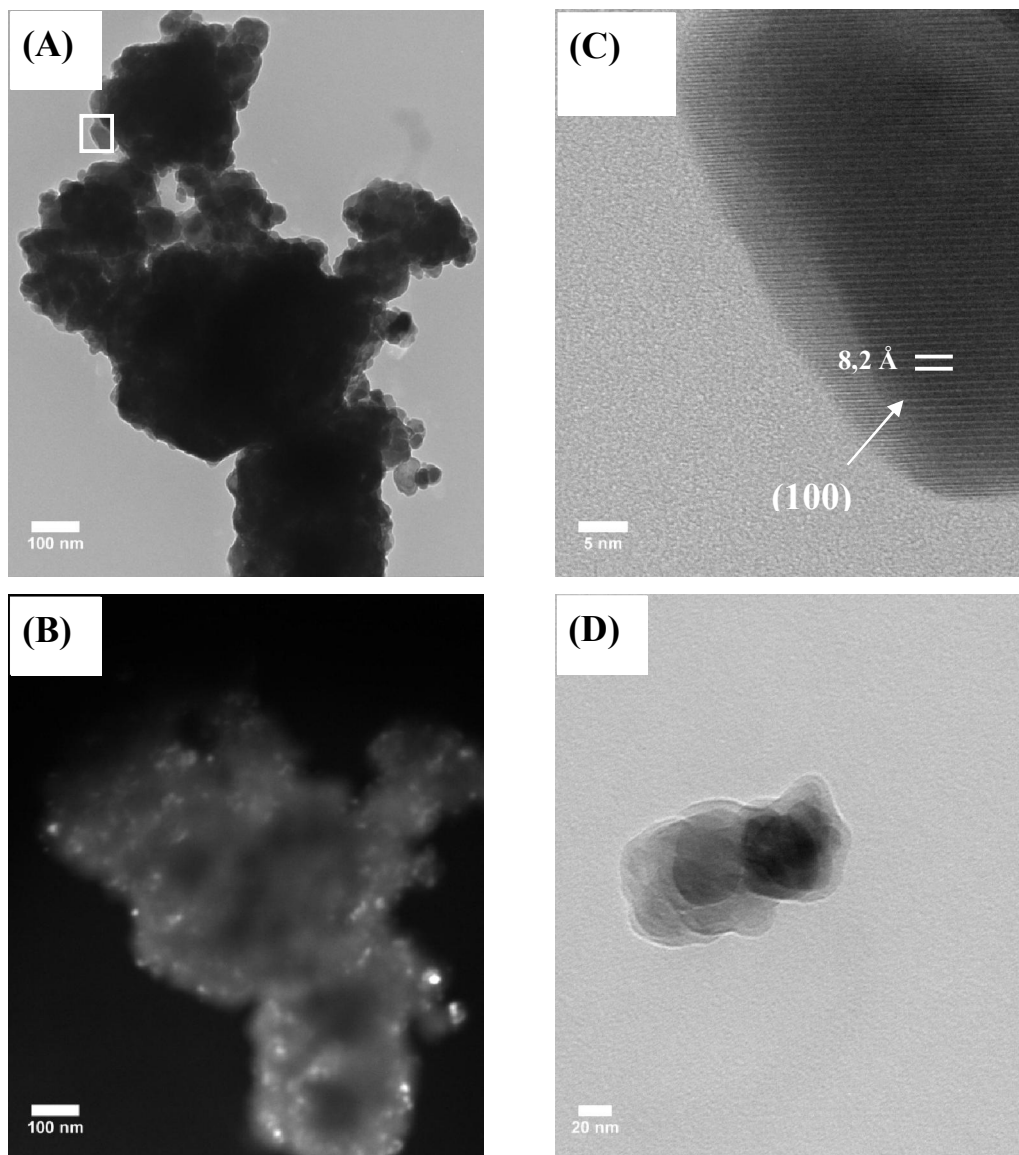


Figura 16 - Micrografias obtidas por MET: (A)  $\text{La}_{9.67}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{26}$  em campo claro; (B)  $\text{La}_{9.67}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{26}$  em campo escuro, (C) detalhe em alta resolução da zona identificada em A e (D)  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{26}$  em campo claro.

## 2. Processamento cerâmico

### 2.1. Influência da parafina na densidade em verde

Observando a Figura 17, concluiu-se que a parafina aumenta ligeiramente a densidade em verde das amostras. Os valores obtidos da densidade em verde das amostras prensadas uniaxialmente com diferentes pressões foram semelhantes, não se observando

melhorias quando submetidas a uma pressão superior (tabela 7). Contudo, o manuseamento das amostras, após prensagem uniaxial, é facilitado quando estas são submetidas a uma pressão superior.

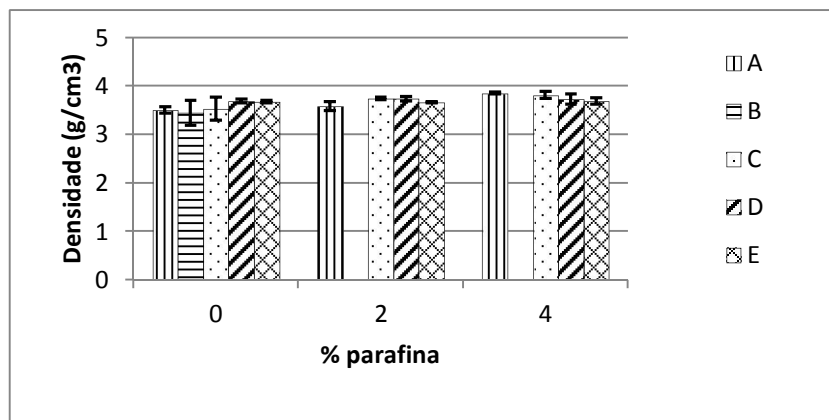


Figura 17 - Representação gráfica, para todas as composições, dos valores da densidade em verde em função da quantidade de parafina. A -  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ ; B -  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ ; C -  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$ ; D -  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$ ; E -  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ .

Tabela 7 – Densidades em verde ( $\text{g/cm}^3$ ) das amostras sujeitas a diferentes pressões durante a prensagem uniaxial e a 330 MPa durante a prensagem isostática.

Composição	Pressão (MPa)	
	~ 40	~ 60
$\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$	3,86	3,83
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$	3,60	3,57
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$	3,72	3,72
$\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,2}$	3,67	3,67
$\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$	3,66	3,65

## 2.2. Sinterização e identificação de fases

A Tabela 8 apresenta uma listagem representativa das várias condições de sinterização (convencional e em duas etapas) testadas em amostras de diferente composição, incluindo o teor de parafina.

Tabela 8 - Níveis de densificação atingidos com amostras de todas as composições sujeitas a diferentes condições de sinterização (detalhes dos ciclos de sinterização na Figura 13). Tp - Temperatura do pico; Tpat - Temperatura do patamar. Os valores de densidade teórica e correspondentes % de densificação foram calculados a partir do volume de célula unitária apresentado na Tabela 9.

Composição	Condições de sinterização	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	% Parafina	% Densificação
La <sub>9,33</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub> O <sub>26</sub>	Tp = 1500°C; Tpat = 1400°C/12h	4,90	2	92
	Tp = 1500°C; Tpat = 1400°C/12h	4,83	4	91
	Tpat = 1500°C/6h	5,10	4	96
	Tpat = 1500°C/6h	5,10	0	96
La <sub>9,67</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub> O <sub>26,5</sub>	Tpat = 1600°C/4h	Expandiu	0	-
	Tpat = 1500°C/6h	5,07	0	93
La <sub>9,67</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> B <sub>0,5</sub> O <sub>26</sub>	Tp = 1600°C; Tpat = 1500°C/12h	Expandiu	0, 2, 4	-
	Tpat = 1500°C/6h	5,13	0	94
La <sub>9,83</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> B <sub>0,5</sub> O <sub>26,2</sub>	Tp = 1500°C; Tpat = 1400°C/12h	4,82	0	87
	Tpat = 1500°C/6h	5,33	0	96
	Tpat = 1600°C/4h	Fundiu	0, 2, 4	-
La <sub>10</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> B <sub>0,5</sub> O <sub>26,5</sub>	Tp = 1500°C; Tpat = 1400°C/12h	4,79	0	86
	Tpat = 1500°C/6h	5,43	0	97

Comparando os ciclos usados com os resultados obtidos depreende-se que o ciclo de cozedura influencia fortemente a sinterização da amostra. A expansão durante a sinterização a 1600 °C é uma indicação forte da formação de fase líquida. Esta hipótese é reforçada pela fusão observada no caso da composição La<sub>9,83</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>0,5</sub>B<sub>0,5</sub>O<sub>26,2</sub> sinterizada a 1600°C. Por outro lado, os ciclos de sinterização em duas etapas não permitiram obter níveis de densificação suficientemente elevada.

Os melhores resultados para a generalidade das composições foram obtidos com ciclos de sinterização convencionais a 1500°C durante 6h. A densidade das amostras sinterizadas nestas condições é superior a 90% do valor da densidade teórica.

Na literatura, as temperaturas de sinterização variam consoante a composição. Por exemplo, Sansom et al. [14] obtiveram densidades superiores a 90% para amostras dopadas com B (La<sub>9,33+x/3</sub>Si<sub>6-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>26</sub>), sinterizadas entre 1450 °C e 1600 °C consoante a quantidade de boro. Resultados semelhantes foram obtidos por Najib et al. [17] para amostras dopadas

com B e P, mas neste caso foram usadas temperaturas de sinterização na gama 1600-1700°C.

Também Hong-Chang Yao et al [41] submeteram as amostras, com composição  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , a temperaturas de sinterização de 1550°C durante 2h e obteve boas % de densificação. Por sua vez, Hideki Yoshioka [42] utilizou temperaturas de sinterização mais elevadas (1750°C) para a mesma composição e obteve uma amostra com fases secundárias. Temperaturas de sinterização muito elevadas podem facilitar o aparecimento de outras fases e, consequentemente condutividades menores. Porém, este último autor obteve ainda amostras dopadas com Al com densidades superiores a 85 %. Mas, num dos casos os pós foram preparados por co-precipitação e noutro por sol-gel.

Considerando que o último objectivo do trabalho é a caracterização eléctrica destes materiais e que esta deve ser realizada em amostras com níveis de porosidade inferiores a 10%, retiveram-se para a análise subsequente apenas as amostras cerâmicas sinterizadas a 1500°C durante 6 h.

A Figura 18 apresenta os padrões de difracção obtidos para estas 5 composições, confirmando a fase de tipo apatite como sendo dominante. Contudo, e contrariamente ao observado nos pós mecanossintetizados, o tratamento térmico de alta temperatura induziu a formação de fases secundárias. No caso das composições com fósforo (Figuras 18 A e 18 B), observa-se a presença da fase secundária  $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ , que é uma clara indicação da segregação do aditivo fósforo e vem confirmar observações anteriores de que a substituição de Si por catiões pentavalentes limita a presença de oxigénios intersticiais na apatite. Os materiais com B são mais tolerantes ao excesso de oxigénio na estrutura, embora tenha sido detectada a presença da fase secundária  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  nas composições  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$  e  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ . Por outro lado, o facto de a fase secundária formada não conter B sugere que a intolerância da estrutura ao excesso de oxigénio não está relacionada com este aditivo. A composição  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$  é, no âmbito da análise por DRX, monofásica.

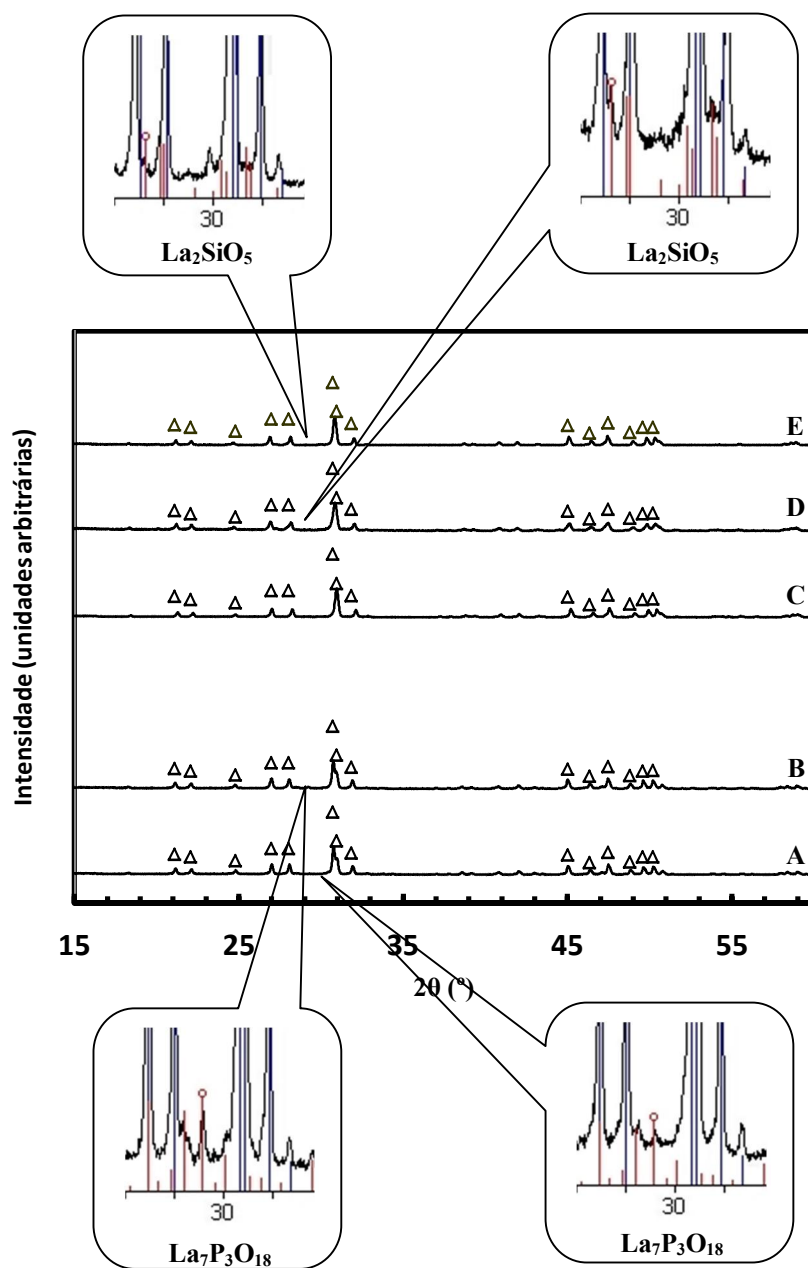


Figura 18 - Difractogramas de Raios X obtidos para amostras sinterizadas a 1500°C durante 6 h e com tratamento térmico posterior a 1300°C (B, C, D, E) e 1400°C (A) durante 12h (Triângulos – Apatite). As ampliações inseridas mostram as segundas fases. (A)  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ , (B)  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ , (C)  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$ , (D)  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$  e (E)  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ .

A Tabela 9 resume estas observações e inclui os parâmetros de rede obtidos a partir dos difractogramas de amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos.

Tabela 9 - Características estruturais e microestruturais de materiais com várias composições e submetidas a diferentes tratamentos térmicos. PP - Precipitados nanométricos; 2ª F - 2ª Fase; Mf - Monofásica.

Amostra	Tratamento térmico	Parâmetros de rede (Å)		V. c. u. (Å <sup>3</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	G <sub>MEV</sub> (um)	Fases secundárias	
		a = b	c				DRX	MEV
La <sub>9,33</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub> O <sub>26</sub>	1500°C/6h	9,728	7,198	589,8	4,98	0,90	La <sub>7</sub> P <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	PP
	+ 1400°C/12h	± 0,001	± 0,001			± 0,36		
La <sub>9,67</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub> O <sub>26,5</sub>	1500°C/6h	9,727	7,199	589,8	5,07	-	La <sub>7</sub> P <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	
		± 0,001	± 0,001					
La <sub>9,67</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub> O <sub>26,5</sub>	1500°C/6h	9,729	7,199	590,1	-	1,46	La <sub>7</sub> P <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	2ª F
	+ 1300°C/12h	± 0,001	± 0,001			± 0,60		
La <sub>9,67</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub> O <sub>26,5</sub>	1500°C/6h	9,737	7,207	591,7	-	-	La <sub>7</sub> P <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	
	+ 1100°C/12h	± 0,002	± 0,001					
La <sub>9,67</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> B <sub>0,5</sub> O <sub>26</sub>	1500°C/6h	9,683	7,213	585,7	5,13	-	-	
		± 0,001	± 0,001					
La <sub>9,67</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> B <sub>0,5</sub> O <sub>26</sub>	1500°C/6h	9,680	7,211	585,1	-	1,33	-	Mf
	+ 1300°C/12h	± 0,001	± 0,0004			± 0,53		
La <sub>9,67</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> B <sub>0,5</sub> O <sub>26</sub>	1500°C/6h	9,680	7,210	585,1	-	-	-	
	+ 1100°C/12h	± 0,001	± 0,001					
La <sub>9,83</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> B <sub>0,5</sub> O <sub>26,25</sub>	1500°C/6h	9,690	7,217	586,9	5,33	1,51	La <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	2ª F
	+ 1300°C/12h	± 0,002	± 0,002			± 0,69		
La <sub>10</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>0,5</sub> B <sub>0,5</sub> O <sub>26,5</sub>	1500°C/6h	9,677	7,212	584,9	5,43	1,49	La <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	2ª F
	+ 1300°C/12h	± 0,001	± 0,001			± 0,64		

A comparação destes resultados com os obtidos para os pós mecanossintetizados (Tabela 5) indica que os parâmetros de rede das amostras com adição de fósforo não se alteraram significativamente durante a sinterização e precipitação da fase secundária La<sub>7</sub>P<sub>3</sub>O<sub>18</sub>. Neste caso, esperar-se-ia a diminuição dos parâmetros de rede da fase apatite devido à segregação selectiva de La e P, numa razão 7:3 superior à razão estequiométrica na apatite (La:(Si+Al+P)≈10:6). Pode pois sugerir-se a formação, durante a mecanossíntese, de uma fase amorfa rica em P e La, cuja cristalinidade se revela apenas após tratamento térmico a temperaturas elevadas. No caso dos materiais com boro, o volume da célula unitária é consideravelmente superior após sinterização, o que sugere a segregação preferencial do catião substituinte B<sup>3+</sup> e consequente aumento da razão La:(Si+Al+B) na apatite resultante. De notar que a formação da fase secundária La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

observada nestes materiais deveria promover a diminuição dos parâmetros de rede. Não é possível identificar, na série composicional com B, uma tendência unívoca da evolução do volume da célula unitária com a estequiometria do oxigénio (ou do La). Contudo, e a exemplo do que foi observado nos pós mecanossintetizados, o volume da célula unitária nas composições com fósforo é superior ao das composições com boro, o que está de acordo com o tamanho relativo de cada um dos iões [39]. Além disso, o volume da célula unitária das composições  $\text{La}_{9,67+x}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26+1,5x}$  permanece inferior ao volume de célula unitária das correspondentes composições  $\text{La}_{9,67+x}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5+1,5x}$  (Tabela 9), confirmando a incorporação do B na rede cristalina.

Com o objectivo de clarificar a influência dos tratamentos térmicos na composição dos materiais, foram analisadas amostras cerâmicas submetidas a tratamentos térmicos a temperatura inferiores à temperatura de sinterização ( $1300^\circ\text{C}/1400^\circ\text{C}$  e  $1100^\circ\text{C}$ , por períodos de tempo longos. Estes resultados mostram, no caso dos materiais com fósforo, uma ligeira expansão da célula unitária com a diminuição da temperatura do tratamento térmico (Tabela 9). Este resultado pode explicar-se admitindo ligeiras variações composicionais associadas à diminuição do teor em P, mas no essencial confirma a estabilidade composicional da fracção cristalina do material de partida. De forma análoga, os parâmetros de rede no caso dos materiais com B mantêm-se quase invariáveis após os diferentes tratamentos térmicos. Este conjunto de resultados sugere que pode existir uma fracção de material não cristalina importante no material.

A análise por DRX (Figura 19) mostra que a formação de fases secundárias pode ser determinada pelo tratamento térmico a temperaturas inferiores à temperatura de sinterização durante períodos de tempos suficientemente longos. O detalhe apresentado na vista auxiliar nesta figura sugere que a fracção da fase secundária  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  tende a diminuir após tratamentos térmicos a temperaturas da ordem de  $1100^\circ\text{C}$ . Esta observação pode explicar-se admitindo situações de equilíbrio diferentes a alta e baixa temperatura, neste último caso associadas à formação de líquido testemunhada nas amostras sinterizadas a  $1600^\circ\text{C}$  (Tabela 8) mas porventura já existente a  $1500^\circ\text{C}$ .

Contudo, a análise por DRX fornece informação apenas sobre a formação de fases cristalinas, não permitindo, por exemplo, a identificação de fases amorfas. Este aspecto composicional e outros aspectos microestruturais foram analisados por microscopia electrónica de varrimento.



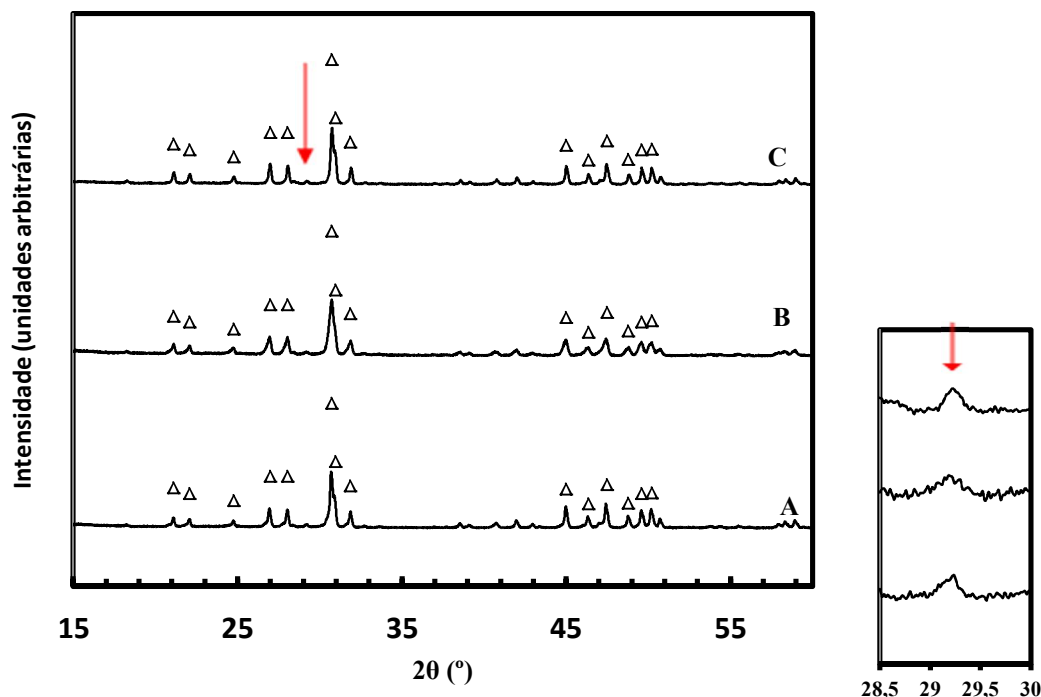


Figura 19 - Representação gráfica, com vista auxiliar da fase secundária, dos espectros de DRX de uma amostra de  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$  após sinterização a 1500°C/6h (A) e posterior tratamento térmico a 1100°C /12h (B) e 1300°C/12h (C) (seta -  $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ ).

### 2.3. Microestrutura

As amostras, depois de terem sido polidas, foram submetidas a um ataque térmico para pôr em evidência, em praticamente todas as composições testadas, a ocorrência de pequenos precipitados ou formação de fase líquida durante a sinterização. A análise de EDS (Figura 21) permite verificar que as segundas fases presentes em algumas amostras são ricas em lantânio e pobres em silício (ver análise semiquantitativa nas Tabelas do Anexo A). Na amostra  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ , muito porosa, são visíveis precipitados de dimensão nanométrica (Figura 20 c). Por outro lado, quando se comparam os resultados de EDS, obtidos na matriz da amostra com os resultados obtidos nos precipitados, verifica-se que a matriz é mais homogênea (Tabelas 1A-5A do Anexo A). A porosidade nesta amostra aparece com frequência associada à presença dos precipitados das fases secundárias, podendo ser vista como o resultado da expansão induzida pela formação de líquido a alta temperatura e a sua precipitação durante o arrefecimento (Figura 20). Esta hipótese é reforçada pela observação de que amostras da mesma composição sinterizadas a temperatura superior (1600 °C) se expandiram ou fundiram (Tabela 8). A porosidade pode

também dever-se a uma distribuição inicial heterogénea da parafina (Figuras 20 a, 20 b), mas o facto de se terem obtido densidades elevadas em amostras de outras composições e teor de parafina equivalente desvaloriza esta hipótese.

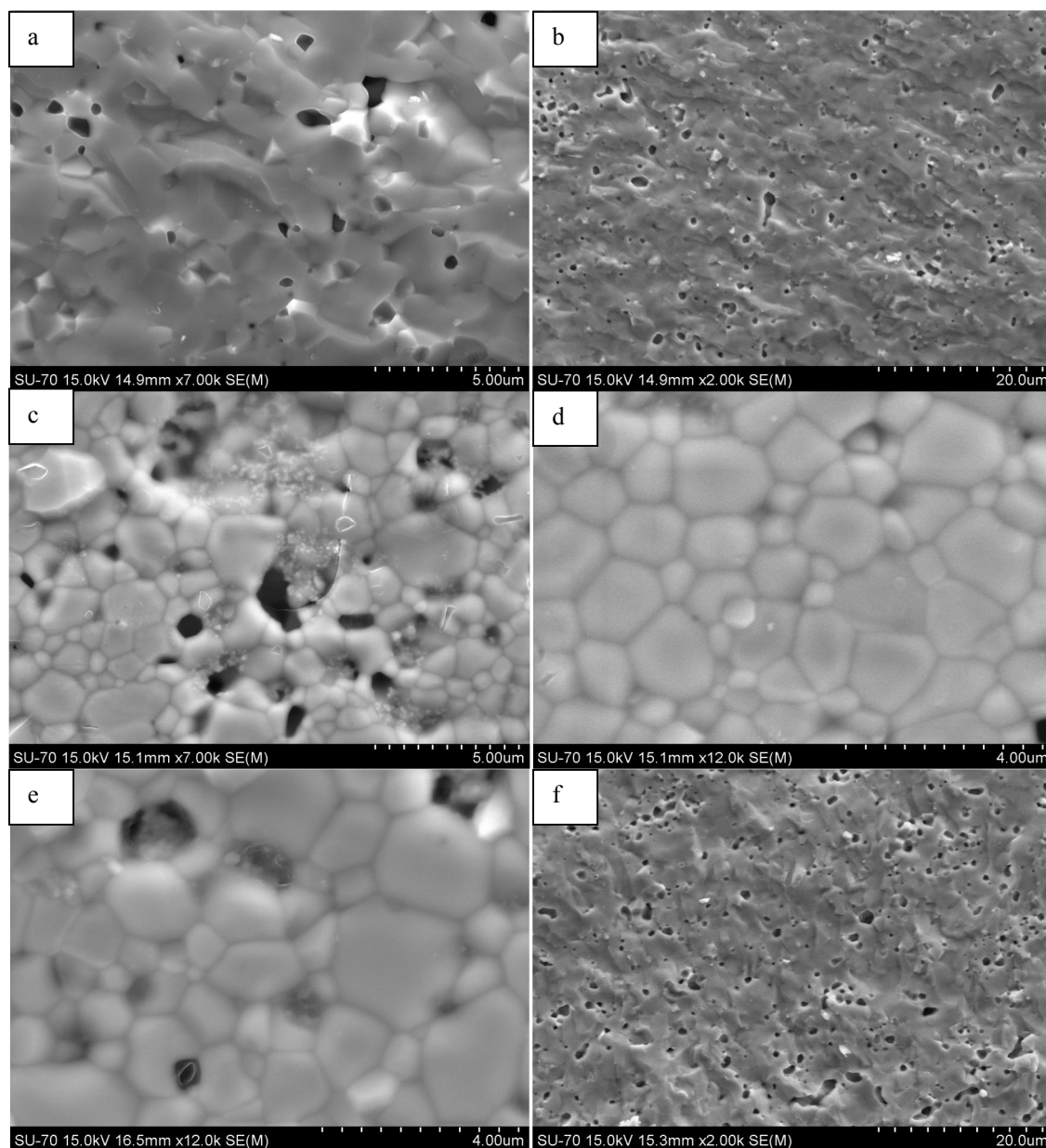


Figura 20 - Imagens obtidas por SEM da amostra com composição  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$  evidenciando zonas de fractura (a, b) e zonas polidas e submetidas a tratamento térmico (c, d). e e f - Imagens obtidas por SEM da amostra com composição  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ : imagem do lado esquerdo - amostra polida e tratada termicamente, imagem do lado direito - fractura.

A amostra  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ , aparentemente menos porosa que a amostra  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ , apresenta uma segunda fase rica em fósforo e pobre em sílica sugerindo que o fósforo não entrou na rede e confirmando os resultado de DRX (Figura 19 e Tabela 9). O mapa de EDS evidencia zonas com menor teor em Si, em correspondência directa com a localização da segunda fase (Figura 21).

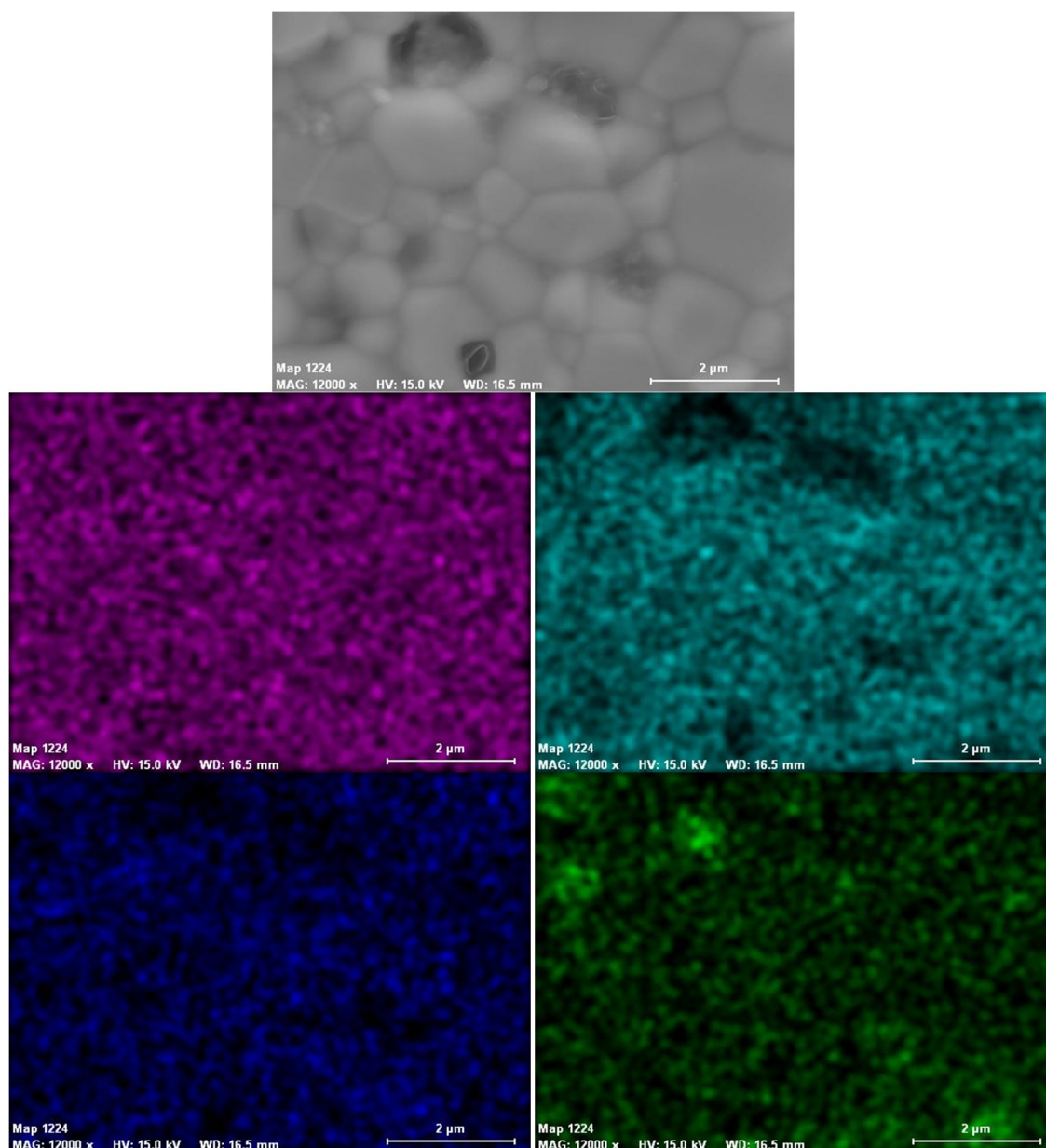


Figura 21 - Mapa de EDS: roxo - La, azul claro - Si, azul-escuro - Al, verde - P.

A Figura 22 compara as microestruturas dos diferentes materiais com boro. Resulta imediatamente da observação desta série de micrografias que a densidade do cerâmico é

superior para composições com estequiometrias de oxigénio superiores (Figuras 22 b, 22 d e 22 f).

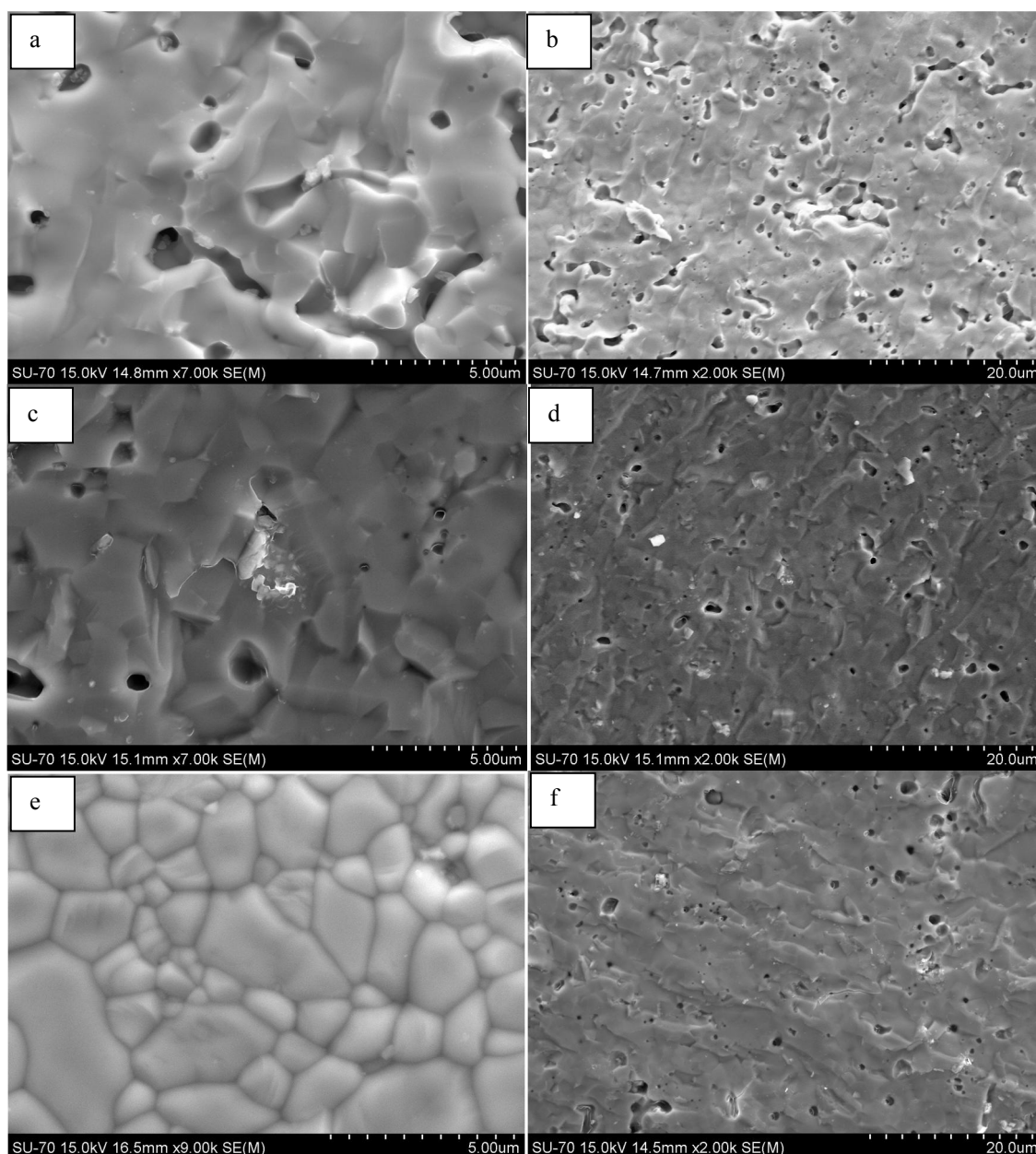


Figura 22 - Imagens obtidas por SEM da amostra com composição  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$  (a e b - fractura). c e d - Imagens obtidas por SEM da fractura da amostra com composição  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$ . Imagens obtidas por SEM da amostra com composição  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$  (e - polida; f - fractura).

As micrografias obtidas para a amostra  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$  (Figura 22 c e d), sugerem a presença de porosidade fechada, mas é claramente mais densa do que a amostra

$\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$ . Tal como se referiu anteriormente, ao comparar os resultados de EDS (Tabelas 1-5 do Anexo) obtidos na matriz e os resultados obtidos nas inclusões da segunda fase observa-se uma maior quantidade de lantânio e uma menor quantidade de sílica. O tamanho de grão é num dos casos submicrométrico.

A microestrutura da amostra  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$  é visível na figura 22. Mais uma vez, através do mapa de EDS (Figura 23), pode constatar-se a presença de uma segunda fase rica em Si.

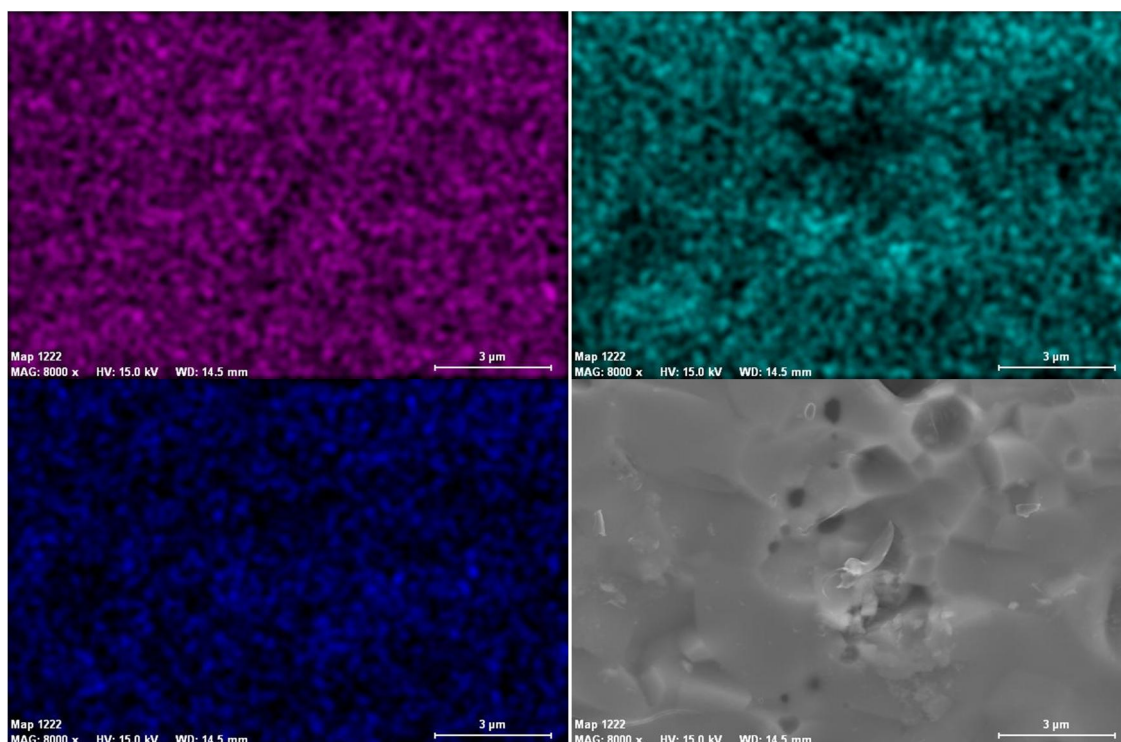


Figura 23 - Mapa de EDS obtido numa zona da amostra  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ : roxo – La, azul claro Si, azul-escuro - Al.

Finalmente, deve notar-se que o tamanho de grão médio das amostras preparadas varia num gama entre 2 e 5  $\mu\text{m}$ , sendo a distribuição de tamanhos relativamente larga.

### 3. Caracterização eléctrica

Os espectros de impedância típicos de um condutor iónico policristalino como a família de materiais estudada neste trabalho são constituídos por dois semi-círculos, um de altas frequências, que representa o processo de condução no interior do grão, e outro de baixas frequências, que caracteriza o processo de condução na fronteira de grão. Contudo,



os espectros obtidos apresentam uma significativa sobreposição destas duas contribuições, seja pelo facto de a componente da fronteira de grão ser frequentemente muito superior à do interior do grão, seja devido à existência de componentes adicionais, resultantes da porosidade ou da presença das fases secundárias, com frequências de relaxação semelhantes. Não foi por isso possível, na maior parte dos casos, separar as contribuições do grão e da fronteira de grão.

Assim, optou-se por uma abordagem sistemática da apresentação dos resultados, distinguindo em secções separadas os efeitos da adição da parafina, dos tratamentos térmicos e, finalmente, da composição. Para cada um destes tópicos, recorre-se aos espectros de impedância para ilustrar a importância relativa das contribuições de grão e fronteira de grão, associadas ou não à presença de segundas fases e porosidade, e a representações de Arrhenius da condutividade total e respectiva energia de activação, enquanto parâmetro de referência e para comparação com a literatura. Recorde-se ainda que os resultados apresentados nesta subsecção foram todos obtidos com amostras sinterizadas a 1500 °C, durante 6h.

## **2.1. Efeito da parafina**

A Figura 24 apresenta espectros e impedância a duas temperaturas diferentes obtidos com amostras de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$  com diferentes teores em parafina, mas com níveis de densificação semelhantes.

As Figuras 24 e 25 tinham como objectivo verificar se a adição de parafina influenciou os valores de condutividade (Figura 25). Porém, os resultados obtidos com adição de 2% de parafina são muito diferentes dos valores obtidos para outras amostras com diferentes adições de parafina. Por falta de tempo, não foi possível verificar se estas diferenças são reais ou se resultaram de eventuais erros nos procedimentos experimentais.

Assim, na ausência de prova inequívoca de eventuais vantagens da adição de parafina, seja ao nível de densidade do sinterizado, seja ao nível das propriedades eléctricas, optou-se por basear a análise dos efeitos da composição e tratamentos térmicos em amostras sem este aditivo.

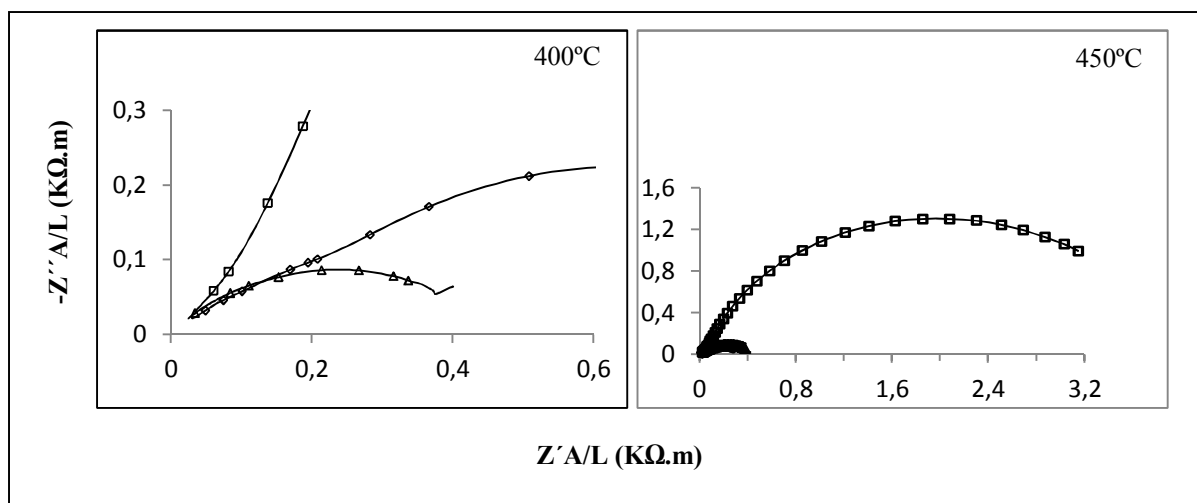


Figura 24 - Espectros de impedância da composição  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ , obtidos a 400 °C e a 450°C sem tratamento térmico, com diferentes teores em parafina.  $\diamond$  - 0%;  $\square$  - 2%;  $\Delta$  - 4%.

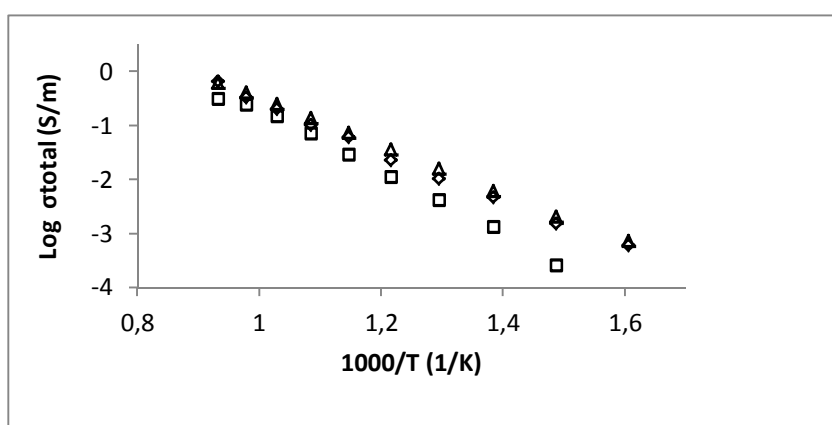


Figura 25 - Representações tipo Arrhenius para a condutividade do material com diferentes percentagens de parafina, com composição  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ .  $\diamond$  - 0%;  $\square$  - 2%;  $\Delta$  - 4%.

## 2.2. Efeito do tratamento térmico

A Figura 26 representa os espectros de impedância obtidos a 400 °C e a 450 °C com amostras da composição  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$  com 2% de parafina, sinterizadas a 1500 °C durante 6h e com diferentes tratamentos térmicos. Os espectros são constituídos por dois arcos orrespondentes aos processos do interior do grão (altas frequências) e fronteiras de grão (baixas frequências). Porém, como pode observar-se a 400 °C, a contribuição do interior de grão é muito menor do que a da fronteira de grão, tendo havido por isso dificuldades em distinguir os semi-círculos. Na prática, defeitos microestruturais identificados em grande parte das amostras estudadas, tais como porosidade, presença de

fases secundárias e fase líquida intergranular, dificultam a separação entre os diferentes contribuições microestruturais. Também as distribuições heterogêneas de impurezas nas fronteiras de grão e/ou coexistência de fronteiras de grão com e sem formação de fase amorfa intergranular podem estar na origem destas dificuldades em separar componentes microestruturais.

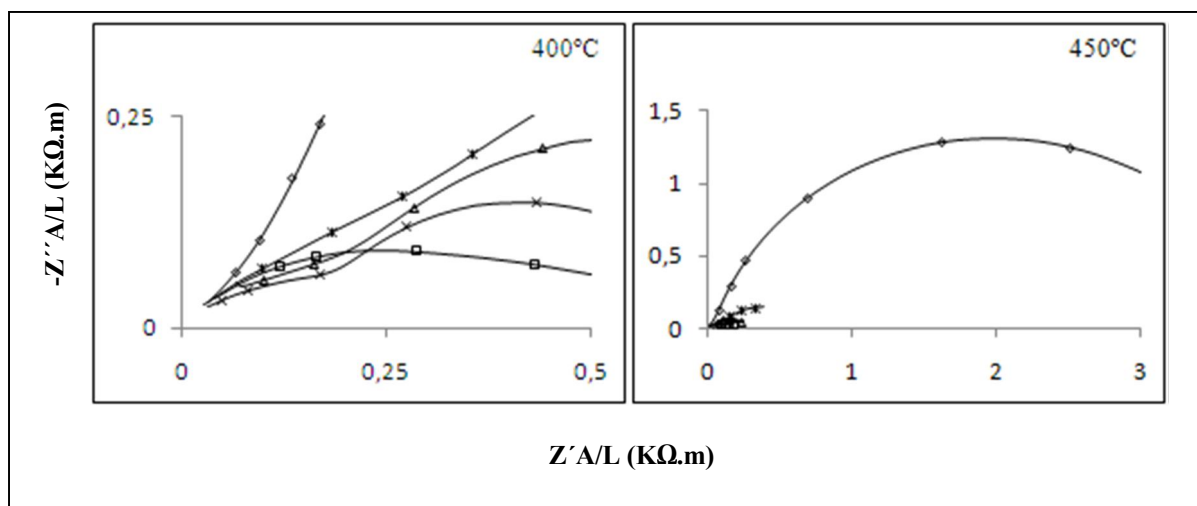


Figura 26 - Espectros de impedância da composição  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$  obtidos a 400 °C e a 450 °C.  $\diamond$  - Sem TT;  $\square$  - TT1100°C;  $\Delta$  - TT1200°C;  $+$  - TT1300°C;  $*$  - TT1400 °C.

A Figura 26 também mostra uma influência clara dos tratamentos térmicos em amostras com composição nominal  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ . Infelizmente, a qualidade dos espectros é insuficiente para separar correctamente as contribuições de interior de grão e de fronteiras de grão. Por isso, é preferível uma análise global dos resultados obtidos para diferentes tratamentos térmicos (Figura 27). Nesta representação, torna-se mais notória a diferença entre amostras tratadas a temperaturas  $\leq 1300$  °C e amostras tratadas a altas temperaturas ( $\geq 1400$  °C, incluindo a amostra sinterizada a 1500 °C). Esta inversão de tendência para temperaturas de tratamento térmico superiores a 1300 °C mostra que os efeitos desses tratamentos são algo complexos, possivelmente por ocorrência de fenómenos distintos tais como segregação do aditivo (fósforo) nas fronteiras de grão, alterações na fase amorfa intergranular rica em fósforo ou ainda, nos precipitados sub-micrométricos de  $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$  associados a essa fase amorfa (Figuras 19 e 20). Note-se que os tratamentos térmicos a temperaturas superiores podem promover a formação adicional de fase amorfa intergranular rica em fósforo, ou alterar a sua composição devido a segregação



preferencial de fósforo, por razões termodinâmicas e também cinéticas. A precipitação de fase secundária cristalina ( $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ ) poderá apresentar uma tendência distinta, visto surgir associada à fase amorfa e poder depender da respectiva sobresaturação.

Além dos efeitos bloqueadores impostos pelos defeitos microestruturais acima indicados, designadamente poros, fase amorfa intergranular e/or precipitados de fases secundárias, a condutividade eléctrica pode ser afectada por alterações de composição da fase apatite, após segregação selectiva. Note-se que a deficiência em sílica na fase amorfa e a elevada razão La:P na fase secundária ( $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ ) sugerem decréscimo efectivo da estequiometria de lantânio e de oxigénio na fase apatite resultante. Contudo, não foi possível efectuar um estudo detalhado das alterações microestruturais em função da temperatura de tratamento térmico. Apenas se obteve caracterização microestrutural de superfícies de fractura e de superfícies polidas, sujeitas a tratamento a 1400°C durante 30 min, para revelar as características microestruturais.

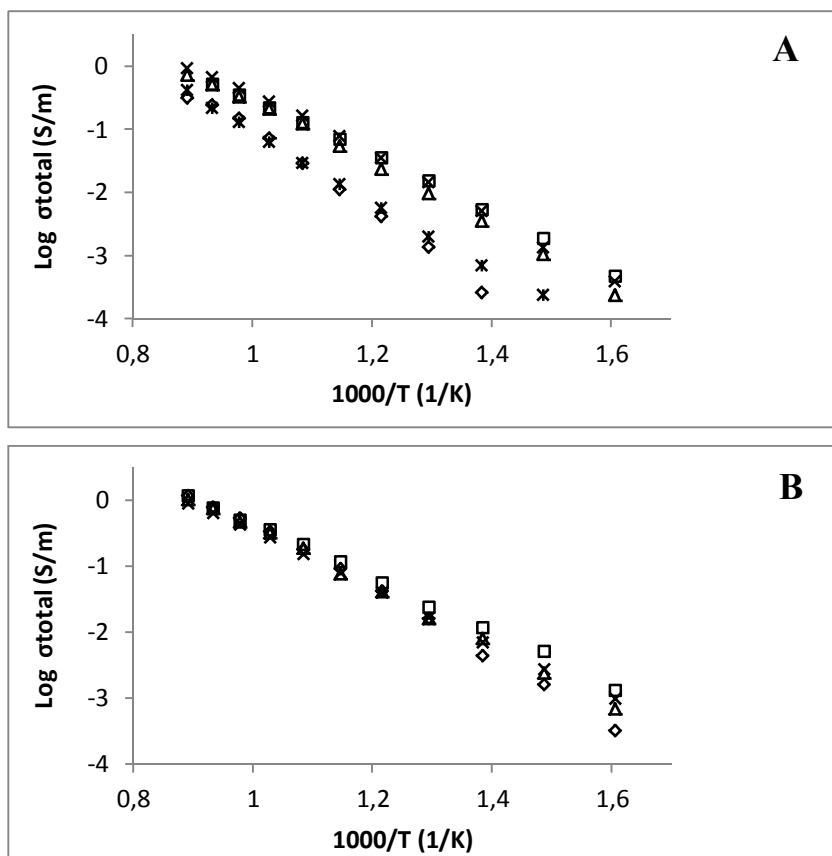


Figura 27 - Representações tipo Arrhenius para amostras com composições  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$  (A) e  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$  (B) sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}$  e: sem tratamento térmico adicional (Sem TT) e com tratamentos térmicos a  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  e  $1300^\circ\text{C}$ .  $\diamond$  - Sem TT;  $\square$  - TT1100°C;  $\Delta$  - TT1200°C; + - TT1300°C; \* - TT1400 °C.

A Figura 27 mostra que os efeitos de tratamentos térmicos são menos acentuados nas amostras com composição nominal  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ . Neste caso, os ganhos de condutividade ocorrem sobretudo após tratamento térmico a  $1100^\circ\text{C}$ , como se pode confirmar com os espectros de impedância apresentados na Figura 28. Pode admitir-se que a probabilidade de segregar fases ricas em La é maior que no caso anterior, uma vez que a composição  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$  tem um maior teor de La e também um teor de oxigénio superior. Além disso, a segregação nas amostras de composição  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$  pode ocorrer preferencialmente sob a forma de precipitação de fase cristalina secundária ( $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ ), durante a própria sinterização, como sugerem as intensidades dos correspondentes picos de DRX (Figura 19). Estas diferenças podem explicar a menor dependência da condutividade destas amostras em relação a tratamentos térmicos posteriores. Note-se ainda que o tamanho sub-micrométrico dos precipitados

cristalinos nas amostras de composição  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$  sugere maior facilidade de alterações a temperaturas bastante inferiores à temperatura de sinterização. A existência de menores tamanhos de grão e imperfeições microestruturais (Figura 20) também podem facilitar a nucleação dos referidos precipitados.

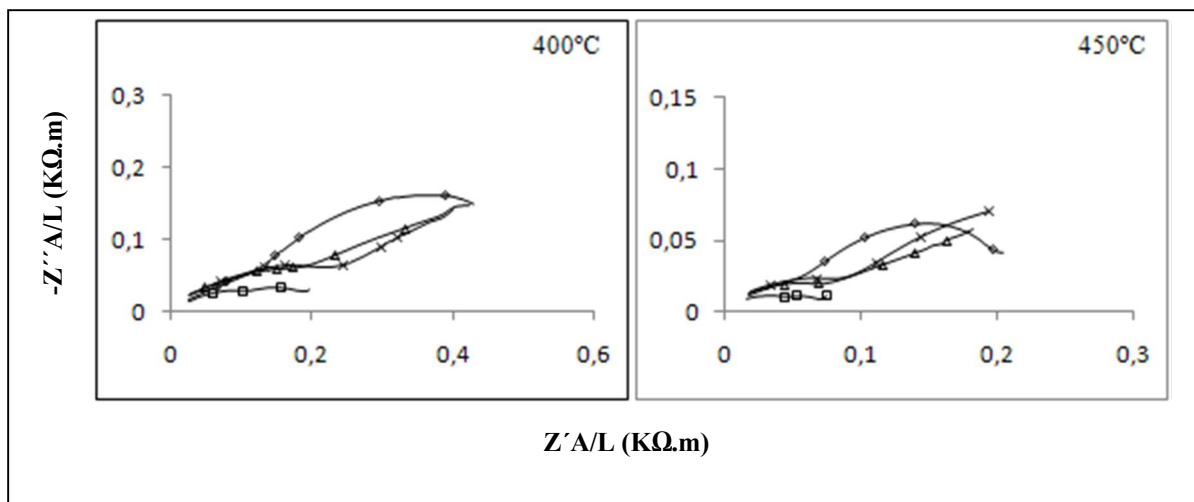


Figura 28 - Espectros de impedância da composição  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$  obtidos a 400 °C e a 450°C.  $\diamond$  - Sem TT;  $\square$  - TT1100°C;  $\Delta$  - TT1200°C;  $+$  - TT1300°C.

As amostras  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$ , também apresentam elevada sensibilidade aos tratamentos térmicos (Figura 29). Algo surpreendentemente, os piores resultados foram obtidos para um valor intermédio de temperatura de tratamento térmico. Contudo, as amostras desta composição não apresentam precipitação de fase secundária cristalina, após sinterização e igualmente após tratamentos térmicos (Tabela 9). Deste modo, apenas a ocorrência de segregações para as fronteiras de grão poderia justificar os efeitos de tratamentos térmicos. Contudo, as amostras da composição  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$  também registam pior comportamento após tratamentos térmico a temperatura intermédia (1200 °C) e apresentam precipitação da fase cristalina secundária  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . No caso das amostras de composição  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$  as diferenças são mais subtis, possivelmente por apresentarem melhor microestrutura e menor conteúdo de fase secundária. Note-se que, as diferenças entre as melhores e as piores amostras na Figura 29 se atenuam com a subida de temperatura, o que sugere efeitos predominantes de segregações nas fronteiras de grão ou presença de defeitos microestruturais tais como poros ou precipitados da fase secundária.

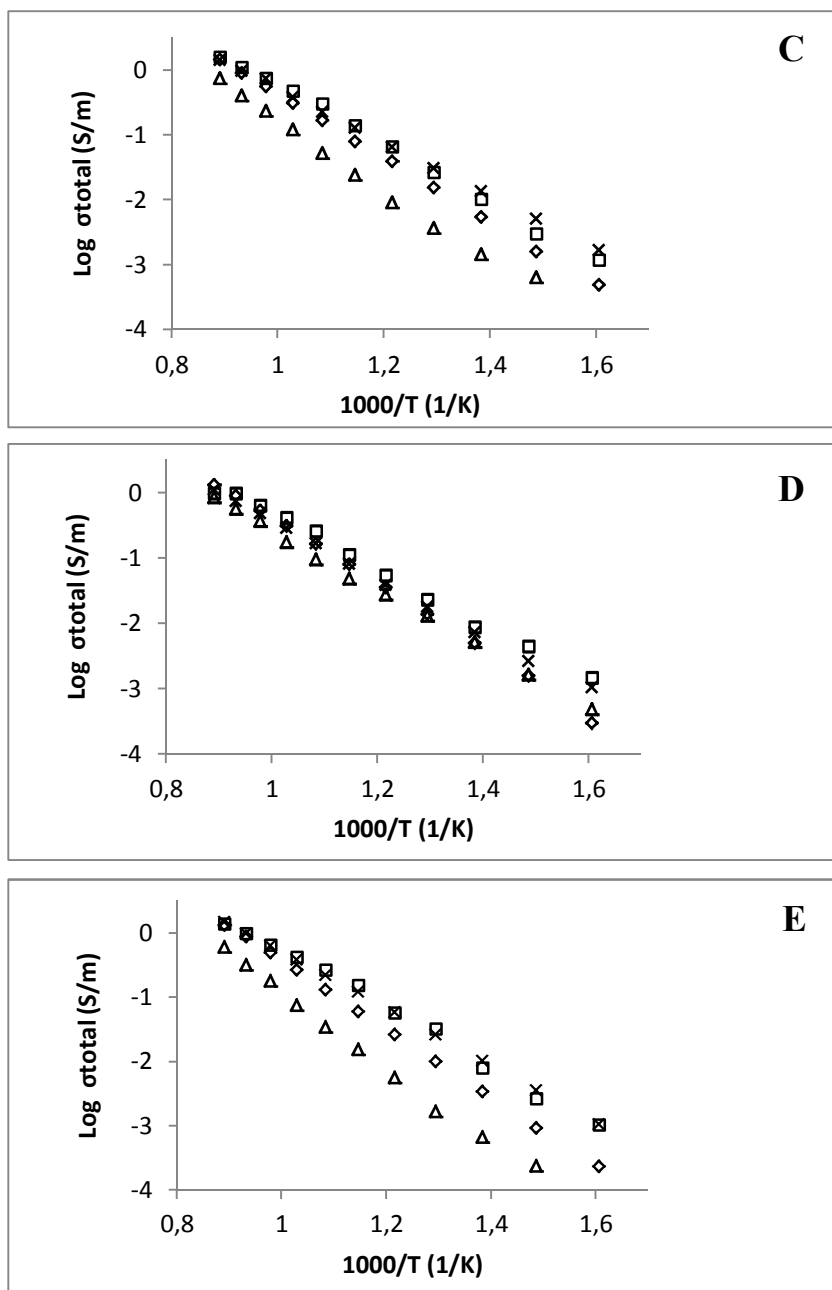


Figura 29 - Representações tipo Arrhenius para amostras com composições La<sub>9,67</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>0,5</sub>B<sub>0,5</sub>O<sub>26</sub> (C) La<sub>9,83</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>0,5</sub>B<sub>0,5</sub>O<sub>26,25</sub> (D) e La<sub>10</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>0,5</sub>B<sub>0,5</sub>O<sub>26,5</sub> (E), sintetizadas a 1500°C e: sem tratamento térmico adicional (Sem TT) e com tratamentos térmicos a 1100 °C, 1200 °C e 1300°C.  $\diamond$  - Sem TT;  $\square$  - TT1100°C;  $\Delta$  - TT1200°C;  $\times$  - TT1300°C.

Os espectros de impedância apresentados nas Figuras 30-32 confirmam que o pior comportamento das amostras tratadas termicamente a 1200°C é determinado pela contribuição de médias ou baixas frequências, característicos do comportamento resistivos das fronteiras de grão e de outros defeitos microestruturais.

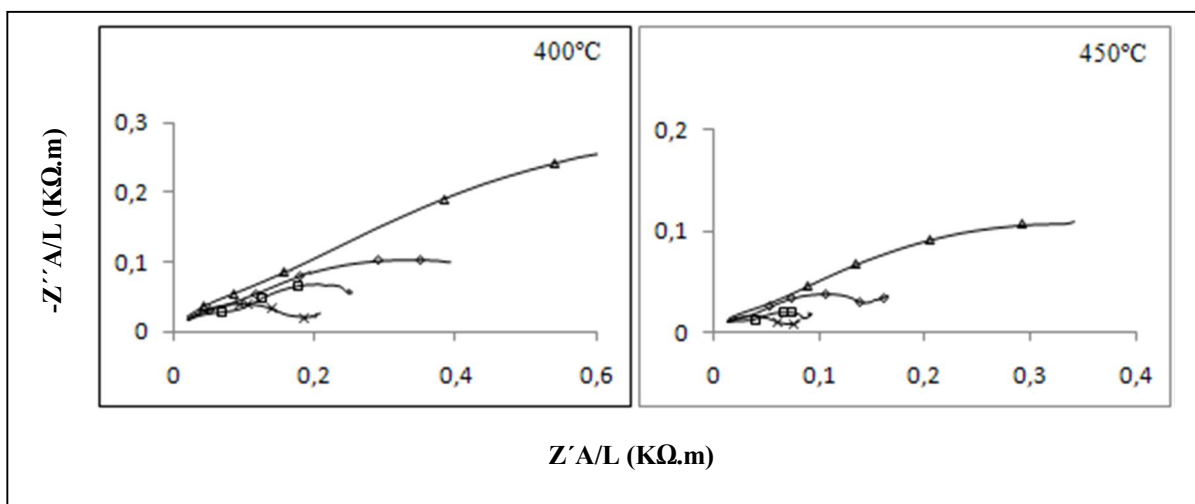


Figura 30 - Espectros de impedância da composição  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$  obtidos a 400 °C e a 450 °C.  $\diamond$  - Sem TT;  $\square$  - TT1100°C;  $\Delta$  - TT1200°C; + - TT1300°C.

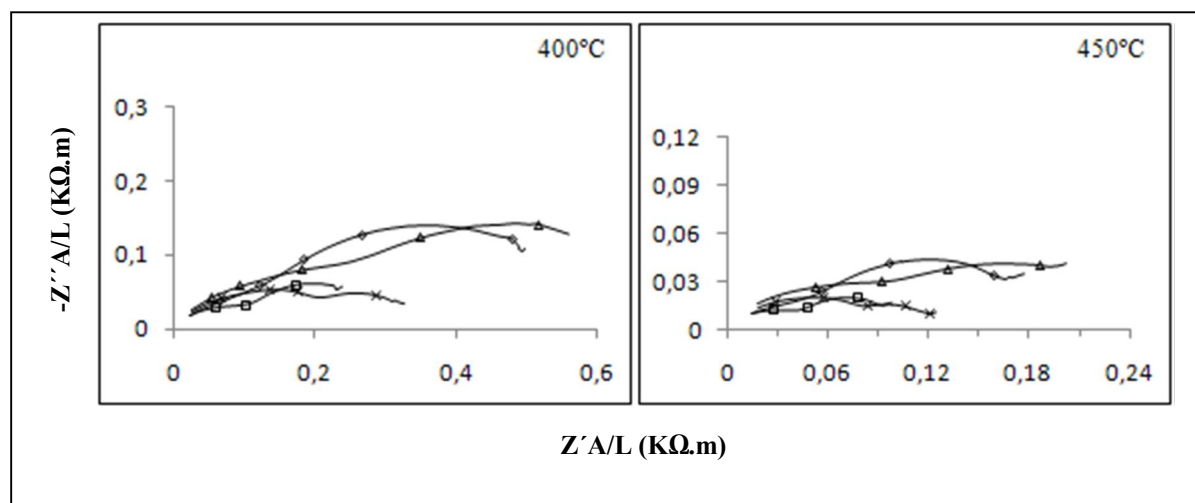


Figura 31 - Espectros de impedância da composição  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$  obtidos a 400 °C e a 450°C.  $\diamond$  - Sem TT;  $\square$  - TT1100°C;  $\Delta$  - TT1200°C; + - TT1300°C.

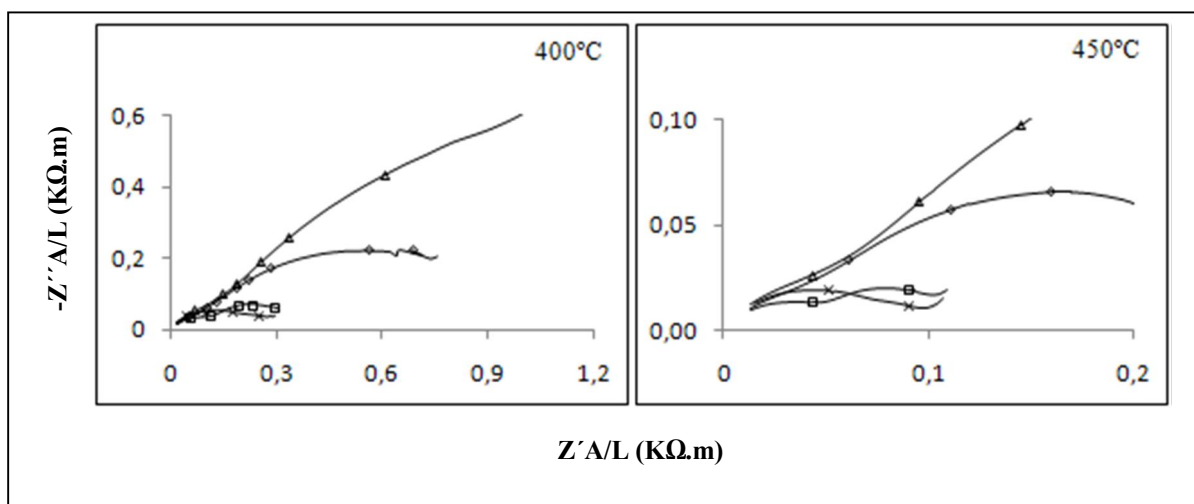


Figura 32 - Espectros de impedância da composição  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{26.5}$  obtidos a 400 °C e a 450 °C.  $\diamond$  - Sem TT;  $\square$  - TT1100°C;  $\Delta$  - TT1200°C;  $+$  - TT1300°C.

### 2.3. Efeito da composição

A figura 33 apresenta os gráficos de Arrhenius obtidos para as diferentes composições, após tratamento térmico idêntico (a 1100°C). Em termos gerais, as amostras com adição de boro apresentam melhor comportamento, sobretudo a altas temperaturas. Em boa medida, essa observação é concordante com a melhor qualidade das amostras cerâmicas. Além disso, os melhores resultados foram obtidos para a composição sem deficiência de lantânio ( $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{26.5}$ ) e com mais elevada estequiometria de oxigênio, possivelmente porque assim se compensam alterações de composição resultantes da precipitação de fase secundária relativamente rica em lantânio ( $\text{La}_2\text{SiO}_5$ ), sem risco de originar uma apatite com teor de oxigênio inferior ao valor estequiométrico. É de referir que a estequiometria do oxigênio condiciona a condutividade no interior do grão. Além disso, pode ocorrer uma relativa estabilização da estrutura da apatite, porque a média dos raios iônicos dos aditivos trivalentes ( $\text{B}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ) se aproximam do raio iônico do hospedeiro ( $\text{Si}^{4+}$ ) (são trivalentes e compensam).

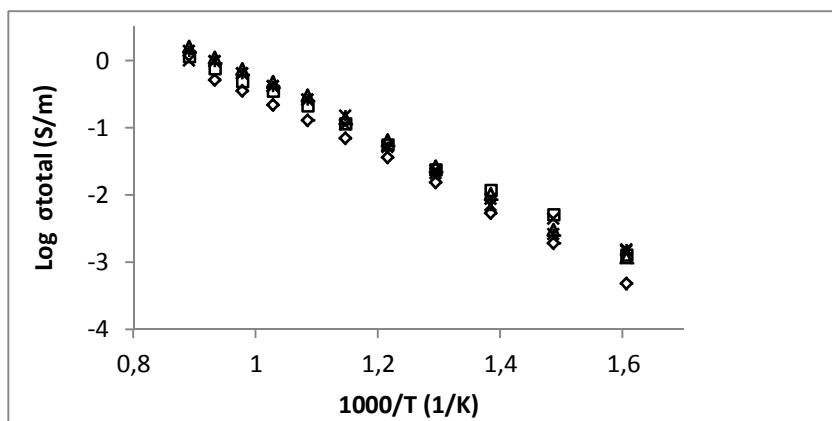


Figura 33 - Representações tipo Arrhenius para a condutividade do material com diferentes composições. ◇ -  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ ; □ -  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ ; Δ -  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$ ; + -  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,25}$ ; \* -  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26,5}$ .

Na Tabela 10 podem observar-se os valores de condutividade, para 500 °C e 800 °C, e de energia de activação para as composições testadas. Comparando com os resultados disponíveis na literatura [14,17,42], verifica-se que são bastante similares. Tal como Najib et al. [17] também não se conseguiu obter apatites monofásicas nas composições com fosfatos de lantânio, o que se comprova que o P dificulta a incorporação de excesso de oxigénio na estrutura. Para as composições com P, a condutividade aumenta com o aumento da estequiometria de oxigénio contrariamente aos resultados obtidos para as composições com B. Este facto pode ser justificado através da microestrutura, pois a amostra que obteve melhor condutividade é a que apresenta uma melhor estrutura (sem 2<sup>as</sup> fases). Como já se referiu anteriormente a condutividade é fortemente dependente da microestrutura.

Outro factor que condiciona a condutividade é o raio do catião substituinte, ou seja, para sistemas idênticos, a condutividade é, tendencialmente, menor quando o raio iónico do aditivo é menor. Isto ocorre devido à mudança de coordenação na posição La que afecta a disposição dos tetraedros de  $\text{SiO}_4$  na estrutura, reduzindo a flexibilidade da mesma e, consequentemente, a condutividade [14,15].

Tabela 10 – Condutividades e energias de activação, obtidas após tratamento térmico 1100°C, das diferentes composições. (\*) Resultados da literatura [42].

Composição	$\sigma_{\text{total}}$ (S/m) 500 °C	$\sigma_{\text{total}}$ (S/m) 800 °C (*)	$E_a$ (eV)
<b>La<sub>9,33</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>0,5</sub>P<sub>0,5</sub>O<sub>26</sub></b>	$1,6 \times 10^{-2}$	0,530	0,96
<b>La<sub>9,67</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>0,5</sub>P<sub>0,5</sub>O<sub>26,5</sub></b>	$2,4 \times 10^{-2}$	0,771	0,88
<b>La<sub>9,67</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>0,5</sub>B<sub>0,5</sub>O<sub>26</sub></b>	$2,7 \times 10^{-2}$	1,120	0,87
<b>La<sub>9,83</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>0,5</sub>B<sub>0,5</sub>O<sub>26,25</sub></b>	$2,4 \times 10^{-2}$	0,982	0,92
<b>La<sub>10</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>0,5</sub>B<sub>0,5</sub>O<sub>26,5</sub></b>	$2,2 \times 10^{-2}$	0,983	0,91
<b>La<sub>9,33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> (*)</b>	$2 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-2}$	0,84
<b>La<sub>9,67</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26,5</sub> (*)</b>	$4 \times 10^{-2}$	0,71	0,75



## IV - Conclusão e trabalho futuro

Durante este trabalho foram obtidos pós mecanossintetizados em cubas de nylon, após 240 minutos de moagem efectiva a uma velocidade de rotação de 650 rpm, à temperatura ambiente. O estado de aglomeração e o tamanho de partícula inferior a 50 nm foram atestados por MET.

As densidades obtidas para as amostras foram relativamente elevadas (> 90%) a temperaturas de sinterização 1500 °C durante 6h, apesar de quando observadas ao MEV, algumas delas denotaram porosidade significativa e o aparecimento de segundas fases ricas em lantânio e pobres em sílica (p. e.  $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ ), como se verificou na análise de EDS. A adição de parafina aumentou ligeiramente a densidade em verde das amostras. No entanto não foram observados efeitos significativos na densidade das amostras sinterizadas. Como trabalho futuro, sugere-se a preparação de novas amostras com diferentes quantidades de parafina, com o intuito de confirmar os resultados obtidos.

Não foi possível confirmar a incorporação de fósforo em amostras sinterizadas monofásicas, no entanto foi possível preparar com sucesso amostras com adições simultâneas de alumínio e boro.

A obtenção de amostras cerâmicas densas e sem defeitos microestruturais é muito dependente das temperaturas de sinterização, tendo as melhores amostras sido obtidas por sinterização a 1500°C, durante 6 horas.

Verificou-se que a condutividade das amostras cerâmicas é fortemente dependente da temperatura de tratamentos térmicos efectuados após sinterização. Os resultados sugerem a ocorrência de alterações drásticas na contribuição das fronteiras de grão, provavelmente por efeitos dos tratamentos térmicos na precipitação de segundas fases cristalinas ( $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$  ou  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ ) ou fase líquida nas fronteiras de grão e/ou segregação selectiva de fósforo ou boro nas fronteiras. Contudo, a importância relativa dos tratamentos térmicos também depende da composição nominal das amostras, provavelmente porque a estequiometria de La e o nível de hiperestequiometria de oxigénio são factores essenciais nos fenómenos de segregação e precipitação de segundas fases. Para uma optimização dos tratamentos térmicos nas amostras deveriam ser realizados estudos aprofundados das alterações microestruturais, com ênfase nas alterações localizadas em fronteiras de grão ou

precipitados. De igual modo, importa confirmar e otimizar efeitos relacionados com a composição nominal, designadamente as estequiometrias de La e de oxigénio.

Como se verificou, as condições de sinterização podem ter um impacto significativo na formação de fases secundárias, portanto seria conveniente outros métodos de processamento cerâmico que permitam a sinterização a temperaturas inferiores e maior controlo dos parâmetros microestruturais de modo a inibir a formação de segundas fases. Talvez, uma exploração mais aprofundada dos ciclos de sinterização em duas etapas, já que em alguns casos se obtiveram % densificação relativamente interessantes (92%).

Como era de esperar, os valores de condutividade na amostra monofásica ( $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$ ), quer a 500 °C quer a 800 °C, são superiores aos valores de condutividade obtidos para as outras composições. Seria conveniente, a repetição de alguns dos resultados de impedância tendo em vista a confirmação dos valores de condutividade e a clarificação do efeito da parafina.

## V - Referências Bibliográficas

- [1] P. R. Slater, J. E. H. Sansom, J.R. Tolchard, Development of apatite-type oxide ion conductors, *The Chemical Record*, 4, 6, 2004, 373-384.
- [2] V. V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, *Solid State Ionics* 174, 2004, 135-149.
- [3] E. M. P. Domingues, Mecanossíntese, processamento cerâmico e caracterização eléctrica de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_{3-\delta}$ , Universidade de Aveiro, Departamento de Cerâmica e do Vidro, dissertação de Mestrado, 2008.
- [4] A. Orera, P.R. Slater, New chemical systems for solid oxide fuel cells, *Chemistry of Materials*, 22, 3, 2010, 675-690.
- [5] S. Nakayama, M. Sakamoto, Electrical properties of new type high oxide ionic conductor  $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy), *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 1998, 1413–1418.
- [6] J. B. Goodenough, Oxide-ion electrolytes, *Annual Review of Materials Research*, 33, 2003, 91-128.
- [7] S. Nakayama, M. Sakamoto, M. Higuchi, K. Kodaira, M. Sato, S. Kakita, T. Suzuki, K. Itoh, Oxide ionic conductivity of apatite type  $\text{Nd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  single crystal, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 4, 1999, 507-510.
- [8] H. Arikawa, H. Nishiguch, T. Ishihara, Y. Takita, Oxide ion conductivity in Sr-doped  $\text{La}_{10}\text{Ge}_6\text{O}_{27}$  apatite oxide, *Solid State Ionics*, 136-137, 2000, 31-37.
- [9] E. Kendrick, M.S. Islam, P.R. Slater, Developing apatites for solid oxide fuel cells: insight into structural, transport and doping properties, *Journal of Materials Chemistry*, 17, 30, 2007, 3104-3111.
- [10] J. R. Tolchard, P. R. Slater, M. S. Islam, Insight into doping effects in apatite silicate ionic conductors, *Advanced Functional Materials*, 17, 14, 2006, 2564-2571.
- [11] J. E. H. Sansom, D. Richings, P. R. Slater, A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases,  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , *Solid State Ionics*, 139, 3-4, 2001, 205-210.
- [12] M. S. Islam, J. R. Tolchard, P. R. Slater, An apatite for fast oxide ion conduction, *Chemical Communications*, 13, 2003, 1486-1487.

- [13] J. R. Tolchard, M. S. Islam, P. R. Slater, Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , *Journal of Materials Chemistry*, 13, 2003, 1956-1961.
- [14] J. E. H. Sansom, E. Kendrick, J. R. Tolchard, M. S. Islam, P. R. Slater, A comparison of the effect of rare earth vs Si site doping on the conductivities of apatite-type rare earth silicates, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10, 2006, 562-568.
- [15] E. Kendrick, E. H. Sansom, J. R. Tolchard, M. S. Islam, P. R. Slater, Neutron Diffraction and atomistic simulation studies of Mg doped apatite-type oxide ion conductors, *Faraday Discussions*, 134, 2007, 181-194.
- [16] E. J. Abram, D. C. Sinclair, A. R. West, A novel enhancement of ionic conductivity in the cation-deficient apatite  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , *Journal of Materials Chemistry*, 11, 2001, 1978-1979.
- [17] A. Najib, J. E. H. Sansom, J. R. Tolchard, P. R. Slater, M. S. Islam, Doping strategies to optimise the oxide ion conductivity in apatite-type ionic conductors, *Dalton Transactions*, 19, 3106-3109.
- [18] A. N. Christensen, A. Nørlund, R. G. Hazell, A.W. Hewat, Synthesis, crystal growth and structure investigations of rare-earth disilicates and rare-earth oxyapatites, *Acta Chemica Scandinavica*, 51, 1997, 37-43.
- [19] S. P. Iang, L. Zhang, H. Q. He, R. K. Yap, Y. Xiang, Synthesis and characterization of lanthanum silicate apatite by gel-casting route as electrolytes for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 189, 2, 2009, 972-981.
- [20] S. Tao, J. T. S. Irvine, Preparation and characterization of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process, *Materials Research Bulletin*, 36, 7-8, 2001, 1245-1258.
- [21] B. D. Stojanovic, Mechanochemical Synthesis of ceramic powders with perovskite structure, *Journal of Materials Processing Technology*, 143-144, 2003, 78-81.
- [22] A. F. Fuentes, E. Rodríguez - Reyna, L. G. Martínez - González, M. Maczka, J. Hanuza, U. Amador, Room-temperature synthesis of apatite-type lanthanum silicates by mechanically milling constituent oxides, *Solid State Ionics*, 177, 19-25, 2006, 1869-1873.
- [23] T. Kharlamova, S. Pavlova, V. Sadykov, O. Lapina, D. Khabibulin, T. Krieger, V. Zaikovskii, A. Ishchenko, A. Salanov, V. Muzykantov, N. Mezentseva, M. Chaikina, N. Uvarov, J. Frade, C. Argüiris, Low-temperature synthesis and characterization of apatite-type lanthanum silicates, *Solid State Ionics*, 2008, 1018-1023.

- [24] E. V. Tsipis, V. V. Kharton, J. R. Frade, Electrochemical behavior of mixed-conducting oxide cathodes in contact with apatite-type  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{AlO}_{26.5}$  electrolyte, *Electrochimica Acta.*, 52, 13, 2007, 4428-4435.
- [25] A. Chesnaud, G. Dezanneau, C. Estournès, C. Bogicevic, F. Karolak, S. Geiger, G. Geneste, Influence of synthesis route and composition on electrical properties of  $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x/2}$  oxy-apatite compounds, *Solid State Ionics*, 179, 33-34, 2008, 1929-1939.
- [26] A. Chesnaud, C. Bovicovic, F. Karolak, C. Estournès, G. Dezanneau, Preparation of transparent oxyapatite ceramics by combined use of freeze-drying and spark plasma sintering, *Chemical Communications*, 2007, 1550-1552.
- [27] W. Gao, H. Liao, C. Coddet, Plasma spray synthesis of  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  as a new electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 179, 2, 2008, 739-744.
- [28] S. Zec, J. Dukić, M. Puševac, S. Bošković, R. Petrović, Sol-gel combustion synthesis of  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  oxyapatite, *Materials and Manufacturing Processes*, 24, 10, 2009, 1104-1108.
- [29] J. Maier, Ionic Conductivity in the Space Charge Regions, *Journal of Solid State Chemistry* 23, 1995, 171-263.
- [30] V. V. Kharton, E. N. Naumovich, A. A. Vecher, Research on the Electrochemistry of oxygen ion conductors in the former soviet union. I.  $\text{ZrO}_2$ -based ceramic materials, *Journal of Solid State Electrochemistry* 3, 1999, 61-81.
- [31] G. M. Christie, F. O. P. F. Van Berkel, Microstructure - ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes, *Solid State Ionics* 83, 1996, 17-27.
- [32] S. P. S. Badwal, J. Drennan, Yttria zirconia - effect of microstructure on conductivity, *Journal of Materials Science*, 22, 1987, 3231-3239.
- [33] M. C. Steil, F. Thevenot, M. Kleitz, Densification of yttria-stabilized zirconia - Impedance spectroscopy analysis, *Journal of the Electrochemical Society*, 144, 1997, 390-398.
- [34] T. S. Zhang, J. Ma, S. H. Chan, P. Hing, J. A. Kilner, Intermediate-temperature ionic conductivity of ceria-based solid solutions as a function of gadolinia and silica contents, *Solid State Sciences*, 6, 2004, 565-572.
- [35] J. Fleig, The influence of non-ideal microstructures on the analysis of grain boundary impedances, *Solid State Ionics* 131, 2000, 117-127.

- [36] D. P. Coll, P. Nunez, J. R. Frade, Improved conductivity of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-d}$  ceramics with submicrometer grain sizes, *Journal of the Electrochemical Society*, 153, 2006, A478-A483.
- [37] L. Leon-Reina, E. R. Losilla, M. Martinez-Lara, S. Bruque, M. A. G. Aranda, Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes, *Journal of Materials Chemistry*, 14, 2004, 1142-1149.
- [38] T. Kharlamova, S. Pavlova, V. Sadykov, M. Chaikina, T. Krieger, O. Lapina, D. Khabibulin, A. Ishchenko, V. Zaikovskii, C. Argirusis, J. Frade, Al-Doped apatite-type nanocrystalline lanthanum silicates prepared by mechanochemical synthesis: phase, structural and microstructural study, *Journal of the European Inorganic Chemistry*, 6, 2008, 939-947.
- [39] R. D. Shannon, *Acta Crystallography*, A32 N°5, 1976, 751.
- [40] E. Rodríguez – Reyna, A. F. Fuentes, M. Maczka, J. Hanuza, K. Boulahya, U. Amador, Structural, microstructural and vibrational characterization of apatite-type lanthanum silicates prepared by mechanical milling, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 2006, 522 - 531.
- [41] H. Yao, J. Wang, D. Hu, J. Li, X. Lu, Z. Li, New approach to develop dense lanthanum silicate oxypatite sintered ceramics with high conductivity, *Solid State Ionics*, 181, 2010, 41- 47.
- [42] H. Yoshioka, Enhancement of ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates doped with cations, *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 10, 2007, 3099-3105.

## Anexo A: Resultados adicionais

Tabela 1A - Resultados de EDS obtidos na matriz da amostra  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ , polida e atacada termicamente a 1400 °C durante 30 minutos, depois de ter sido sinterizada a 1500 °C durante 6h e de ter sido sujeita a vários tratamentos térmicos (1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C).

Element	series [wt.-%]	net [wt.-%]	unn. C [at.-%]	norm. C [%]	atom. C	error
Aluminium	K-series	5083	1,13	1,07	1,21	0,1
Silicon	K-series	35200	6,71	6,36	6,91	0,3
Phosphorus	K-series	2675	0,52	0,49	0,48	0
Lanthanum	L-series	127486	57,29	54,27	11,92	1,7
Carbon	K-series	32469	12,36	11,71	29,73	1,5
Oxygen	K-series	52071	27,55	26,1	49,75	3,3
<b>Total:</b>		105,56	100	100		

Tabela 2A - Resultados de EDS obtidos num precipitado (pp1) na amostra  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ , polida e atacada termicamente a 1400 °C durante 30 minutos, depois de ter sido sinterizada a 1500 °C durante 6h e de ter sido sujeita a vários tratamentos térmicos (1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C).

Element	series [wt.-%]	net [wt.-%]	unn. C [at.-%]	norm. C [%]	atom. C	error
Carbon	K-series	45728	16,42	14,81	34,65	2
Aluminium	K-series	3621	0,76	0,68	0,71	0,1
Silicon	K-series	7748	1,39	1,25	1,26	0,1
Phosphorus	K-series	28450	5,06	4,56	4,14	0,2
Lanthanum	L-series	120198	56,34	50,82	10,28	1,6
Oxygen	K-series	55962	30,91	27,87	48,96	3,6
<b>Total:</b>		110,87	100	100		

Tabela 3A - Resultados de EDS obtidos num precipitado (pp2) na amostra  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ , polida e atacada termicamente a 1400 °C durante 30 minutos, depois de ter sido sinterizada a 1500 °C durante 6h e de ter sido sujeita a vários tratamentos térmicos (1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C).

Element	series [wt.-%]	net [wt.-%]	unn. C [at.-%]	norm. C [%]	atom. C	error
Carbon	K-series	34251	12,91	11,78	29,58	1,6
Aluminium	K-series	3346	0,72	0,66	0,74	0,1
Silicon	K-series	4815	0,89	0,81	0,87	0,1
Phosphorus	K-series	31575	5,73	5,23	5,09	0,2
Lanthanum	L-series	124080	59,07	53,92	11,71	1,7
Oxygen	K-series	57600	30,23	27,6	52,01	3,6
Total:		109,54	100	100		

Tabela 4 A - Resultados de EDS obtidos num precipitado nanométrico da  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ , polida e atacada termicamente a 1400 °C durante 30 minutos, depois de ter sido sinterizada a 1500 °C durante 6h e de ter sido sujeita a vários tratamentos térmicos (1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C).

Element	series [wt.-%]	net [wt.-%]	unn. C [at.-%]	norm. C [%]	atom. C	error
Aluminium	K-series	5662	1,18	1,15	1,27	0,1
Silicon	K-series	34154	6,12	5,96	6,35	0,3
Phosphorus	K-series	15420	2,82	2,74	2,65	0,1
Carbon	K-series	23462	9,82	9,56	23,82	1,3
Lanthanum	L-series	113929	52,62	51,24	11,04	1,5
Oxygen	K-series	55778	30,13	29,35	54,87	3,5
Total:		102,68	100	100		



Tabela 5A - Resultados de EDS obtidos noutra zona da matriz da amostra  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26}$ , polida e atacada termicamente a 1400 °C durante 30 minutos, depois de ter sido sinterizada a 1500 °C durante 6h e de ter sido sujeita a vários tratamentos térmicos (1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C).

Element	series [wt.-%]	net [wt.-%]	unn. C [at.-%]	norm. C [%]	atom. C	error
Carbon	K-series	25292	9,89	9,38	24,89	1,3
Aluminium	K-series	4558	1,03	0,98	1,15	0,1
Silicon	K-series	34450	6,64	6,3	7,15	0,3
Phosphorus	K-series	2766	0,54	0,51	0,53	0
Lanthanum	L-series	128646	59,05	56	12,85	1,7
Oxygen	K-series	56160	28,3	26,83	53,44	3,3
<b>Total:</b>		105,46	100	100		

Tabela 6A - Resultados de EDS obtidos, a partir da amostra fracturada, numa inclusão (2ª fase) da amostra  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,25}$ , polida e atacada termicamente a 1400 °C durante 30 minutos, depois de ter sido sinterizada a 1500 °C durante 6h e de ter sido sujeita a vários tratamentos térmicos (1100°C, 1200°C, 1300°C).

Element	series [wt.-%]	net [wt.-%]	unn. C [at.-%]	norm. C [%]	atom. C	error
Aluminium	K-series	8107	7,15	4,85	17,37	0,4
Silicon	K-series	5972	4,43	3,01	10,34	0,2
Carbon	K-series	48243	0	0	0	0
Lanthanum	L-series	240364	133,61	90,61	63,02	3,9
Oxygen	K-series	8273	2,26	1,54	9,27	0,4
<b>Total:</b>		147,46	100	100		

Tabela 7A - Resultados de EDS obtidos, a partir da amostra fracturada, na matriz da amostra  $\text{La}_{9,83}\text{Si}_5\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{26,25}$ , polida e atacada termicamente a 1400 °C durante 30 minutos, depois de ter sido sinterizada a 1500 °C durante 6h e de ter sido sujeita a vários tratamentos térmicos (1100°C, 1200°C, 1300°C).

Element	series [wt.-%]	net [wt.-%]	unn. C [at.-%]	norm. C [%]	atom. C	error
Lanthanum	L-series	218188	124,73	88,03	56,38	3,6
Silicon	K-series	16597	8,54	6,03	19,09	0,4
Aluminium	K-series	8718	5,34	3,77	12,43	0,3
Carbon	K-series	38311	0	0	0	0
Oxygen	K-series	10215	3,08	2,17	12,09	0,5
<b>Total:</b>		141,69	100	100		